

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-314676  
(43)Date of publication of application : 16.11.1999

(51)Int.Cl.

B65D 81/24  
A61L 2/08  
B65B 55/08

(21)Application number : 10-123798

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 06.05.1998

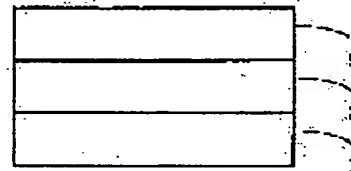
(72)Inventor : KURODA TOSHIYA  
SAKATANI TAICHI

## (54) CONTAINER FOR ASEPTIC PACKAGING, AND ASEPTIC PACKAGING METHOD USING IT

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an aseptic packaging container excellent in radiation resistance, and excellent in stability of gas barrier property for oxygen, steam etc., and an aseptic packaging method using it.

**SOLUTION:** An aseptic packaging container is provided with a resin composition layer 3 containing an inorganic layer-like compound between a base material layer 1 consisting of a thermoplastic resin and a heat-sealable film 5. After the aseptic packaging container is sterilized with the radiation, and a content is filled in the aseptic packaging container in an aseptic condition, and the container is packaged. The radiation resistance and the stability in gas barrier property are excellent, and degradation of a substance to be packaged (a content) can be suppressed.



## \* NOTICES \*

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1]A container for an aseptic package provided with a resin composition layer which consists of a resin composition containing an inorganic laminar compound.

[Claim 2]The container for an aseptic package according to claim 1 characterized by laminating a base material layer to a resin composition layer.

[Claim 3]The container for an aseptic package according to claim 1 or 2 characterized by laminating a heat-sealing nature film to a resin composition layer.

[Claim 4]The container for an aseptic package according to claim 1 or 2, wherein an oriented film is laminated by resin composition layer and a heat-sealing nature film is laminated by this oriented film.

[Claim 5]A container for an aseptic package of any of claims 1 thru/or 4, wherein an inorganic laminar compound has expansion and the character which carries out a cleavage in carrier fluid, or one statement.

[Claim 6]A container for an aseptic package of any of claims 1 thru/or 5, wherein a resin composition layer is obtained by carrying out the high voltage distributed processing of the mixed liquor of a resin composition containing an inorganic laminar compound, or one statement.

[Claim 7]The container for an aseptic package according to claim 6, wherein high voltage distributed processing is what carries out distributed processing on pressure conditions more than 100 kgf/cm<sup>2</sup>.

[Claim 8]A container for an aseptic package of any of claims 1 thru/or 7, wherein aspect ratios of an inorganic laminar compound are 50~5000, or one statement.

[Claim 9]A container for an aseptic package of any of claims 1 thru/or 8, wherein aspect ratios of an inorganic laminar compound are 200~3000, or one statement.

[Claim 10]A container for an aseptic package of any of claims 1 thru/or 9 to which a resin composition is characterized by a weight ratio of an inorganic laminar compound and flood matter unity resin being within the limits of 1 / 100 ~ 100/1 including flood matter unity resin, or one statement.

[Claim 11]The container for an aseptic package according to claim 10, wherein content of a hydrogen bond nature group in flood matter unity resin and an ionic group is 20~60-mol% of within the limits.

[Claim 12]The container for an aseptic package according to claim 10 or 11, wherein flood matter unity resin is at least one chosen from a group which consists of polyvinyl alcohol and its denaturation object, polysaccharide, an ethylene-vinylalcohol copolymer, and its denaturation object.

[Claim 13]An aseptic packaging method characterized by filling up with and packing a wrapped object in the above-mentioned container for an aseptic package by an aseptic condition after performing radiation sterilization in a container for an aseptic package of any of claims 1 thru/or 12, or one statement.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

**DETAILED DESCRIPTION****[Detailed Description of the Invention]**

[0001]

**[Field of the Invention]**This invention relates articles, such as foodstuffs manufactured under sterile, to the container for an aseptic package used for aseptic and the aseptic package (aseptic packaging) to pack. In more detail, this invention relates to the container for an aseptic package which has radiation resistance while it is excellent in gas barrier property, such as oxygen and a steam.

[0002]

**[Description of the Prior Art]**Articles, such as foodstuffs, are manufactured under sterile and it has the advantage that aseptic and the aseptic package to pack almost have no risk of bacteria mixing this article in contents (wrapped object), using the container by which radiation sterilization was carried out. If it sterilizes by vole sterilization etc. after restoration, deterioration of contents, for example, a clever change of foodstuffs, will be invited, but the advantage that deterioration of such contents is avoidable also has the aseptic package. Since an aseptic package has these advantages, the use as good food packing of flavor maintenance is increasing it by in recent years.

[0003]

**[Problem(s) to be Solved by the Invention]**High gas barrier property and the high radiation resistance which can bear radiation sterilization are required of the container used for an aseptic package, i.e., the container for an aseptic package. However, since PVDC decomposed with radiation, the container for an aseptic package using the polyvinylidene chloride (PVDC) which can give, the conventional gas barrier property packaging material, for example, gas barrier property, had gas barrier property and insufficient radiation resistance.

[0004]This invention is made in view of the above-mentioned conventional problem, and comes out. There is the purpose in providing the container for an aseptic package which is excellent in radiation resistance and is excellent in the stability of the above-mentioned gas barrier property while it is excellent in barrier property.

Other purposes of this invention are to provide the aseptic packaging method which can control degradation of a wrapped object (contents) remarkably.

[0005]

**[Means for Solving the Problem]**In order to solve the above-mentioned technical problem, as a result of examining a container for an aseptic package wholeheartedly, by providing a resin composition layer containing an inorganic laminar compound, this invention person finds out that radiation resistance is improvable with gas barrier property, and came to complete this invention.

[0006]That is, a container for an aseptic package of this invention is characterized by having a resin composition layer which consists of a resin composition containing an inorganic laminar compound, in order to solve the above technical problem.

[0007]In [according to the above-mentioned composition ] a resin composition layer, Since an inorganic laminar compound carries out orientation so that it may become abbreviated parallel to the direction of the surface of a resin composition layer while meeting mutually with the shape of

being stratified, the maze effect by the above-mentioned inorganic laminar compound can give outstanding gas barrier property. So, it excels in the protection nature of contents after contents restoration.

[0008]Since a resin composition layer has the radiation resistance outstanding from an inorganic laminar compound being included, even if it gives radiation sterilization sufficient before contents restoration, it can maintain outstanding gas barrier property. By these, degradation of contents can provide a container for an aseptic package which can realize an aseptic package controlled remarkably.

[0009]If a base material layer which consists of thermoplastics or a papryaceous material is laminated to a resin composition layer, it will become possible to give sufficient intensity, for example, tensile strength, to a container for an aseptic package.

[0010]If a heat-sealing nature film is laminated to a resin composition layer, it will become possible to give heat-sealing nature to a container for an aseptic package.

[0011]If an oriented film is laminated to a resin composition layer and a heat-sealing nature film is moreover laminated to this oriented film, it will become possible to give heat-sealing nature and easy tear \*\*\*\* to a container for an aseptic package.

[0012]In order to solve the above technical problem, after an aseptic packaging method of this invention performs radiation sterilization in a container for an aseptic package of this invention, it is characterized by filling up with and packing a wrapped object (contents) in the above-mentioned container for an aseptic package by an aseptic condition.

[0013]According to the described method, inside of a container for an aseptic package can be maintained at an aseptic condition over a long period of time, and degradation of a wrapped object by a bacillus can be controlled remarkably.

[0014]

**[Embodiment of the Invention]**It will be as follows if an embodiment of the invention is described based on drawing 1 thru/drawing 7. The container for an aseptic package of this embodiment is provided with the film layered product which it comes to laminate in this order mutually [the base material layer 1, the resin composition layer 3 which consists of a resin composition containing an inorganic laminar compound, and the heat-sealing nature film 5 ] as shown in drawing 1. In the above-mentioned film layered product, the base material layer 1 can give sufficient intensity, for example, tensile strength, to a film layered product. The container for an aseptic package of this invention should just be provided with the resin composition layer 3. Therefore, both the base material layer 1, and heat-sealing nature both [ one side or ] 5 may be excluded.

[0015]A papryaceous material and the thermoplastics mentioned later can be used as a raw material of the base material layer 1. As a papryaceous material, kraft, paper of fine quality, simili paper, glassine, parchment paper, a synthetic paper, and various boards are mentioned. [0016]Although not limited especially as thermoplastics used for the base material layer 1 — polyethylene (low density.) High density, ethylene propylene rubber, an ethylene-butene copolymer, An ethylene-hexene copolymer, an ethylene-octene copolymer, polypropylene, An ethylene-vinylacetate copolymer, an ethylene-methyl (meta) acrylate copolymer, Polyolefin system resin, such as an ethylene-(meta) acrylic acid copolymer and ionomer resin, Polyester system resin, such as polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, and JI cellulose acetate, polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, polyvinylidene fluoride, and Teflon, polymer, Acrylic resin, such as amide system resin, such as polymethyl methacrylic imide, and polymethylmethacrylate. Polystyrene, a styrene acrylonitrile copolymer, a styrene acrylonitrile butadiene copolymer. Halogen containing resin, such as hydrophobing cellulose type resin, such as styrene acrylonitrile series resin, such as polyacrylonitrile, Ton cellulose acetate, and JI cellulose acetate, polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, polyvinylidene fluoride, and Teflon, polymer, Acrylic resin, such as amide system resin, such as polymethyl methacrylic imide, and polymethylmethacrylate. Engineering-plastics system resin, such as polycarbonate resin, polysulfone resin, polyether sulfone resin, polyether ether ketone resin, polyphenylene oxide resin, polymethylene oxide resin, and liquid crystal resin, etc, are mentioned.

[0017]Biaxial-stretching polypropylene (OPP) since it excels in intensity, such as tensile

strength, in them, Biaxial-stretching polyethylene terephthalate, biaxial-stretching nylon, aluminum vacuum evaporation. The biaxial-stretching polypropylene (OPP) which vapor-deposited metal or metallic oxides, such as silica vacuum evaporation and alumina vacuum evaporation. Biaxial-stretching polyethylene terephthalate (OPET), biaxial-stretching nylon (ONY). The biaxial-stretching polypropylene which carried out the coat (called K coat) of the polyvinylidene chloride. The biaxial-stretching polyethylene terephthalate which carried out the coat of the polyvinylidene chloride. Biaxial-stretching nylon, aluminum vacuum evaporation, silica vacuum evaporation which carried out the coat of the polyvinylidene chloride. The biaxial-stretching polypropylene (OPP) which vapor-deposited metal or metallic oxides, such as alumina vacuum evaporation. At least one sort chosen from the group which consists of biaxial-stretching polyethylene terephthalate (OPET), biaxial-stretching nylon (ONY), and strong antistatic use biaxial extension polypropylene (AS-OP) is used preferably.

[0018] As a raw material of the base material layer 1, if the environmental protection nature at the time of disposal and recycling is taken into consideration, the resin which consists of carbon and hydrogen, and the resin which consists only of carbon, hydrogen, and oxygen are preferred.

[0019] The inorganic laminar compound used for the resin composition layer 3 is an inorganic compound in which a unit crystal layer is mutually niled up and has the layer structure

[00020] In the state where the cleavage of the aspect ratio of an inorganic laminar compound was carried out about the gas barrier property of an inorganic laminar compound, it is more preferred that it is [ or more 50 ] within the limits of 200-3000 although what is necessary is just 5000 or less. If an aspect ratio is less than 50, about gas barrier property, it is not enough, and a larger thing than 5000 will be technically difficult; and, also economically, will become expensive.

[00021] In the state where the cleavage was carried out, although the particle diameter of an inorganic laminar compound should just be 5 micrometers or less, if it is 3 micrometers or less, transparency will become better, and if particle diameter is 1 micrometer or less further, it is more preferred for the use than to which transparency is attached.

the use of which greater importance is attaching to transparency.

[0022] As an example of the inorganic laminar compound used for this invention, graphite, phosphoric acid zirconium system compound (etc.), a chalcogen ghost, argillite etc. can be mentioned. What a "charcoen compound" is expressed with formula  $MX$  (as for the above-mentioned element and X. M shows charcoen (S

Se, Te,) here is said.  
[0023] The particle diameter of the inorganic laminar compound used by this invention puts the particle diameter for which it asked by the method of diffracting/being scattered about among carrier fluid. Although true particle diameter measurement in the resin composition layer 3 is very difficult, Swelling and a cleavage fully carry out by the carrier fluid used by the method of diffracting/being scattered about, and carrier fluid of the same kind. When making it compound with the resin used for the resin composition layer 3, the particle diameter of the unit crystal layer 31 of the inorganic laminar compound which carried out the cleavage in the inside of the resin 32 in the resin composition layer 3 shown in drawing 3 can be equivalent to the particle cleavage, then can be considered to it.

[0024] How to ask for mean particle diameter) The method of diffracting/being scattered about, the method by dynamic light scattering, the method by electrical resistance change, the method by image processing after the microscope photography in liquid, etc. are possible for the method of asking for the mean particle diameter of the particles in liquid.

[0025] When resin and particles live together, in order that appearance liquid viscosity may change with pure carrier fluid, it is hard to evaluate the method by electrical resistance change has restriction in the electrolytic concentration of liquid, etc., and the method by image processing after the microscope photography in liquid has a problem of resolution, and it is hard

to use it in dynamic light scattering, respectively.

of particle origin is dominant, but the information only on the particle size distribution of particles is acquired, the method by the method of diffracting/being scattered about is preferred. [0027] (Mean-)particle-diameter measurement by the method of diffracting/being scattered about) The particle size distribution and mean-particle-diameter measurement by the method of diffracting/being scattered about; It is made by calculating the particle size distribution which does not have inconsistency in a pattern using Mie-scattering theory etc. In the diffraction/scatter pattern obtained when passing light to the dispersion liquid which made aqueous carrier fluid distribute swelling and the inorganic laminar compound which carried out the cleavage.

[0028] A particle-size-analysis device according to laser diffraction and light scattering measurement as a commercial device (LS230, LS200, LS100, coal tar company make), a laser diffraction type size distribution measuring device (SALD2000 and SALD2000A.) SALD2000, the Shimadzu make, a laser-diffraction-and-scattering type size distribution measuring device (made in in [ NIKKISO ] LA910, LA700, LA500, the Horiba make and the micro track SPA, and the micro track FRA), etc. are mentioned.

[0029] (Aspect ratio measuring method) An aspect ratio (Z) is a ratio calculated from the relation of  $Z=L/a$ . It is the particle diameter (median size of a volume reference) of the inorganic laminar compound for which it is asked with the particle diameter measuring method by the method of diffraction/being scattered about which L described above among dispersion liquid here, and a is the unit thickness of the unit crystal layer 31 of the inorganic laminar compound which is shown in drawing 3 and which carried out the cleavage. This "unit thickness a" is a value decided by the powder-X-ray analysis method etc. which are mentioned later based on the result of having measured the thickness of the inorganic laminar compound independently.

[003] As more specifically shown in the graph of drawing 4 by which 2 theta was shown on the horizontal axis and the intensity of the X diffraction peak was shown on the vertical axis, From the angle theta corresponding to the peak by the side of a low angle, most among the diffraction peaks observed. The interval searched for based on the formula ( $\lambda = 2D \sin \theta$ ,  $n = 1, 2, 3 \dots$ ) of Bragg is set to "unit thickness  $a$ " (see the Kagaku-Dojin issue and the 69 pages for the details of a powder X-ray-analysis method in Jiro Shiihara editorial supervision "guidance (a) of instrumental analysis, and 1985, for example).

[003] When powder X-ray analysis of the resin composition equivalent to the resin composition layer 3 which removes carrier fluid from dispersion liquid is conducted, it is possible to usually search for the spacing of each inorganic laminar compound in this resin composition currently.

distributed as the spacing shown in drawing 3. As more specifically typically shown in the graph of drawing 5 which took 2 theta along the horizontal axis and took the intensity of the X diffraction peak along the vertical axis. Let the interval corresponding to the peak by the side of a low angle be "the spacing d" ( $a < d$ ) most among the diffraction peaks observed at the low angle (interval is large) side from the diffraction peak position corresponding to the above-mentioned "unit thickness a."

[0033] As typically shown in the graph of drawing 6, in the case where it is difficult for the peak corresponding to the above "spacing d" to lap with halo (or background), and to detect, area of the portion excluding the baseline by the side of a low angle from 2theta<sub>d</sub> is made into the peak corresponding to "the spacing d." It is an angle of diffraction by which "theta<sub>d</sub>" corresponds here at "+(unit thickness a) (width of a resin single strand)" (see Asakure Publishing Co., Ltd., 35 pages or less, and the 271 pages or less for the details of the method of computing of this

[0034]Usually, the difference of the above-mentioned spacing  $d$  and "unit thickness a", i.e., the value of  $k = (d-a)$ , is equal to the width of the resin single strand which constitutes a resin composition (when it converts into "length"), or it is size from this, [Width of a  $k=d-a$ ] > resin single strand]. Such "width of a resin single strand". [which can be asked by simulation computation etc.] (for example, in the case of reference) and polyvinyl alcohol, it will be 4-5 A about Kagaku-Dojin and 103-110 pages in a "high-polymer-chemistry introduction" and 1981 (example).



ammonium, etc. are mentioned among a hydrogen bond nature group or an ionic group.

[0053]As flood matter unity resin, for example Polyvinyl alcohol (PVA) and its denaturation object, A vinyl alcohol molar fraction The ethylene-vinylalcohol copolymer and its denaturation object beyond 40 mol % Polysaccharide, polyacrylic acid and its ester species, sodium polycrystallate, polystyrene sulfonate, polyethyleneimine, polyallylamine and its quaternary ammonium salt, a polyvinyl thiol, polyglycerin, etc. are mentioned. The still more desirable things as flood matter unity resin also in the resin mentioned above are polyvinyl alcohol and its denaturation object, polysaccharide, an ethylene-vinylalcohol copolymer, and its denaturation object.

[0054]Polymer () which can obtain the acetate ester portion of a vinyl acetate polymer by hydrolyzing thru/ or carrying out an ester interchange (saponification) with polyvinyl alcohol here, for example Namely, the thing used as vinyl alcohol and the copolymer of vinyl acetate. A trifluorovinyl acetate polymer, a formic acid vinyl polymerization object, a vinyl pivalate polymer. The polymer produced by saponifying t-butylvinyl ether polymer, a trimethylsilyl vinyl ether polymer, etc. is mentioned (about the details of polyvinyl alcohol.). For example, the volume on pival meeting, "the world of PVA", 1992, Polymer's Publication Meeting, refer to the Polymer Publication Meeting in Nagano et al. and "pova" 1981.

[0055]Not less than 70% of the grade of "saponification" in polyvinyl alcohol is desirable at mole percentage, is preferred, and is preferred. [ of not less than 98% of what is called a full saponification article / especially ] [ of not less than 85 more% of thing ] As for the degree of polymerization in polyvinyl alcohol, 5000 or less [ 100 or more ] are preferred, and 3000 or less [ 200 or more ] are more preferred. The polyvinyl alcohol said to this invention may denaturize by a little copolymerization monomers, unless the purpose of this invention is checked.

[0056]Polysaccharide is a biopolymer compounded by the condensation polymerization of various monosaccharides by a living organism, and the chemical modification thing based on them is also contained here. For example, celluloses, such as cellulose and hydroxymethylcellulose, hydroxyethyl cellulose, and carboxymethyl cellulose, amylose, amylopectin, pullulan, curdian, Zhang Tan, a kitchen, chitosan, etc. are mentioned.

[0057]Ethylene-vinylalcohol copolymer (following; EVOH and statement) A vinyl alcohol molar fraction is less than more than 40 mol %, and 45-mol % - 75-mol EVOH which is % is meant more preferably. Although the melt index (the temperature of 190 \*\*, the value measured on the conditions of 2160 g of load, it is described as MI below) in particular of EVOH is not limited, they are 0. 1-30g/10 minutes. EVOH said to this invention may denaturize by a little copolymerization monomers, unless the purpose of this invention is checked.

[0058]The denaturation object of the above-mentioned polyvinyl alcohol and an ethylene-vinylalcohol copolymer. For example, in the manufacturing process of polyvinyl alcohol, after carrying out copolymerization of vinyl ester system monomers, such as vinyl acetate, and an ester system monomer and other copolymerizable unsaturated monomers, the ester part of the obtained copolymer is obtained hydrolysis thru/ or by carrying out an ester interchange (saponification). As an ester system monomer and other copolymerizable unsaturated monomers. For example, olefins, such as ethylene, propylene, alpha-hexene, and alpha-octene. (Meta) Acrylic acid, crotonic acid, maleic acid (anhydrous), fumaric acid, Unsaturated acid, and its alkali salt, ester and alkali salt, such as itaconic acid. A sulfonic acid content monomer and its alkali salt, such as vinylsulfonic acid, styrene sulfonic acid, and 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid. Dimethylaminooethyl (meta) acrylate and diethylaminooethyl (meta) acrylate. Trimethyl 3-(1-(meta) acrylamide (meta) acrylamide 1, 1-dimethyl(ethyl) ammonium chloride, trimethyl 3-(1-(meta)- acrylamide propyl) ammonium chloride, and 1-vinyl-2-ethylimidazole and others 4 — class — the thing of the cationic monomer, styrene, allyl vinyl ether, acrylamide (meta)-, and others is mentioned. [-izing / others ]

[0059]The ratio of these copolymerization ingredient receives a vinyl alcohol unit, although limitation in particular is not carried out. Less than 50 mol % and the case where it is a grade not more than 30 mol % preferably are preferred, and various kinds of gestalten from which the gestalt of the copolymerization is acquired by arbitrary methods, such as random copolymerization, block copolymerization, and graft copolymerization, are used.

[0060]Especially, it is especially desirable, the block copolymer in which copolymerization of the polycarboxylic acid component was carried out to the polyvinyl alcohol ingredient among these copolymers, especially when it is used suitably and this polycarboxylic acid component is polymethacrylic acid. This block copolymer has especially a preferred case where it is the A-B type block copolymer in which the polycrylic acid chain was extended at the piece end of the polyvinyl alcohol chain. The case where weight ratio [ of a polyvinyl alcohol block ingredient (a) and a polyacrylic acid block component (b) ] (a)/(b) = 50 / 50 ~ 95/5 is preferred. When it is 60 / 40 ~ 90/10, especially, it is equipped fully with desirable gas barrier property, and is notably equipped fully with a binding characteristic with a base material layer. There is silyl group denaturation polyvinyl alcohol system resin which becomes intramolecular from the vinyl ester system polymer saponification thing of the compound which has a silyl group which denaturized by a kind at least as one of the desirable gestalten especially among other denaturation objects.

[0061]As a method of obtaining the denaturation polymer which has this presentation, Although there is no limitation in particular, to vinyl alcohol system polymers obtained by the conventional method, such as polyvinyl alcohol or denaturation polyvinyl acetate. Make the compound which has a silyl group react to intramolecular, and introduce a silyl group into a polymer. Or the end of polyvinyl alcohol or its denaturation object is activated. A method by various kinds of denaturation — introducing into a polymer terminal the unsaturated monomer which has a silyl group, and a vinyl alcohol system polymer chain carries out the graft copolymerization of this unsaturated monomer to intramolecular further — How to obtain a copolymer from a vinyl ester system monomer and the unsaturated monomer which has a silyl group in intramolecular, and saponify this. Or vinyl ester is polymerized under existence of the mercaptan etc. which have a silyl group, and various kinds of methods of introducing a silyl group into an end, such as saponifying this, are used effectively.

[0062]As denaturation polyvinyl alcohol system resin obtained by such various kinds of methods, Be [ what is necessary / just although it has a silyl group in the intramolecular as a result ], that in which the silyl group contained in intramolecular has reactive substituents, such as a silanol group which is an alkoxyl group or acyloxyl groups, and such hydrolyzates, or its salt, is preferred. Especially the case where it is a silanol group is especially preferred.

[0063]As a compound which has a silyl group in the intramolecular used in order to obtain these denaturation polyvinyl alcohol system resin, A trimethyl KURORU silane, a dimethyl KURORU silane, methyltrichlorosilane, ORUGANO halo silanes, such as vinyl trichlorosilane, a diphenyl dichloro silane, and a triethylfluorosilane, ORGANOCO silicon ester, such as trimethyl acetoxy silane and a dimethylidacetoxy silane, Organooalkoxysilanes, such as trimethylmethoxysilane and dimethylidemethoxysilane. An ORUGANO silicon isocyanate and other things, such as amino alkyl silanes, such as organosilanols, such as trimethyl silanol and diethylsilane diol, and N-friend ethyltrimethoxysilane, and trimethyl silicon ISOJU cyanate, are mentioned. The degree of denaturation by these sillation reagents can be arbitrarily adjusted by the kind of sillation reagent used, quantity, and a reaction condition.

[0064]As this unsaturated monomer used in the method of saponifying, the copolymer from a vinyl ester system monomer and the unsaturated monomer which has a silyl group in intramolecular. Vinyl alkoxy silane and vinylmethylidemethoxysilane which are represented by vinyl trimetoxysilane, vinyltriethoxysilane, etc.. Many vinylsilane system compounds, such as allyl or an allyl substitution product of vinyl alkoxysilane which is represented by the vinyl triisopropoxy silane etc.. The polyalkylene glycol-ized vinylsilane etc. to which the polyethylene glycol etc. carried out polyalkylene glycol substitution of a part or all of these alkoxyl groups are mentioned. An acrylamide alkyl silane (meta) etc. which are represented by 3-(meta) acrylic amino-propyltrimethoxysilane, 3-(meta) acrylamide propyl triethoxysilane, etc. can be used preferably.

[0065]In the method of saponifying on the other hand, after polymerizing vinyl ester under existence of the mercaptan etc. which have a silyl group, and introducing a silyl group into an end, it is 3. -(trimethoxysilyl)- Alkoxy silyl alkyl mercaptan, such as propylmercaptop, is used preferably.

[0066]Although the fitness range changes respectively with the degree of denaturation in

denaturation polyvinyl alcohol system resin of this invention, i.e., the content of a silyl group, saponification degrees, etc., to the gas barrier property which is the purpose of this invention, it becomes an important factor. The content of a silyl group is usually less than 30 mol % as a monomer which contains a silyl group to the vinyl alcohol unit in a polymer, less than 10 mol % is preferred, the case where it is less than 5 mol % is more preferred, and less than 2 mol % is used especially preferably. Although a minimum in particular is not limited, when it is more than 0.1 mol %, an effect is demonstrated especially notably.

[0067]The above-mentioned silanizing rate shows the rate of the introduced silyl group after silanizing over the quantity of the hydroxyl group contained in polyvinyl alcohol system resin before silanizing.

[0068]The denaturation polyvinyl alcohol system resin in which the above-mentioned silyl group was introduced dissolves in alcoholic solvent by existence of the introduced silyl group by carrying out heating and dissolving with the mixed solvent of alcohol or alcohol / water. And the denaturation polyvinyl alcohol system resin which dissolved in the solvent is one side, and a part of introduced silyl group reacts by a dealcoholization reaction and dehydration, and it constructs a bridge. For the above-mentioned reaction, existence of water is indispensable, and it is preferred for it to use the mixed solvent of alcohol/water.

[0069]Although polyvinyl alcohol system resin of these various kinds may be used by independent [its], of course, unless the purpose of this invention is checked, it can be considered as a copolymer with other copolymerizable monomers, or it can be used together with other mixable resin compounds. As such resin, the thing of polyacrylic acid or its ester species, polyester system resin, polyurethane system resin, polyamide system resin, an epoxy resin, melamine resin, and others can be mentioned, for example.

[0070]Especially as a method of forming the resin composition layer 3, it is not limited and the method of carrying out extrusion molding of an inorganic laminar compound, the method and inorganic laminar compound which coat the coating liquid made to distribute or dissolve resin into carrier fluid, and the resin, etc. are mentioned. The viewpoint of dispersibility to said flood matter resin of the resin contained in coating liquid is preferred. Swelling or the fluid which carries out a cleavage is preferred in the inorganic laminar compound mentioned above from a viewpoint of the gas barrier property of the film layered product obtained as the above-mentioned carrier fluid.

[0071]Although the composition ratio in particular of the inorganic laminar compound and resin in coating liquid is not limited, it is generally preferred that the weight ratio (an inorganic laminar compound/resin) of an inorganic laminar compound and resin is within the limits of 1 / 100 - 100 / 1, and it is still more preferred that it is within the limits of 1 / 20 - 10 / 1. It excels in gas barrier property so that the weight ratio of an inorganic laminar compound is high, but when the point of flexibility is taken into consideration, the range of 1 / 20 - 2 / 1 is more preferred. Although the inorganic laminar compound in coating liquid and the concentration of resin are both sum totals and are usually 0.1 to 70 % of the weight, it is more preferred from a viewpoint of productivity that it is 1 to 15 % of the weight, and it is still more preferred that it is 4 to 10 % of the weight.

[0072]As a suitable example of the above-mentioned cross linking agent, a titanium system coupling agent, the Siliang system coupling agent, Coupling agents, such as a melamine system coupling agent, an epoxy system coupling agent, and an isocyanate system coupling agent, a water-soluble epoxy compound, a copper compound, a zirconium compound, an organic metallic compound, etc. are mentioned. From a point of waterproof improvement, an organic metallic compound, a zirconium compound, a water-soluble epoxy compound, and a silane coupling agent are used still more preferably, and they are organic metallic compounds, such as an organic titanium compound, still more preferably.

[0073]As an example of the aforementioned zirconium compound, For example, zirconium oxychloride, a hydroxyzirconium chloride, a zirconium tetrachloride, Zirconium halides, such as zirconium bromide; Zirconium sulfate, Zirconium salt of mineral acid, such as basic zirconium sulfate and a zirconium nitrate; A formic acid zirconium, An acetic acid zirconium, a propionic acid zirconium, a caprylic acid zirconium, Zirconium salt of organic acid, such as a stearic acid

zirconium; Zirconium carbonate ammonium, Zirconium complex salt, such as zirconium sulfate sodium, acetic acid zirconium ammonium, oxalic acid zirconium sodium, citrate zirconium sodium, and citrate zirconium ammonium, etc. are raised.

[0074]As an example of the water-soluble aforementioned epoxy compound, Sorbitol polyglycidyl ether, sorbitan poly glycidyl ether, a glycidyl ether system epoxy resin, a heterocyclic epoxy resin, a glycidyl amine system epoxy resin, or an aliphatic series system epoxy resin can be raised.

[0075]As an example of the aforementioned silane coupling agent, an amino \*\* silane coupling agent, A vinyl system or a meta-KURIROKISHI system silane coupling agent, an epoxy system silane coupling agent, a methyl system silane coupling agent, a chloro system silane coupling agent, and an mercapto system silane coupling agent, a silane coupling agent system are mentioned.

[0076]As a suitable example of the above-mentioned hydrogen bond nature group frame-common-equipment pons agent, it reacts to the reaction which reacts to two or more functional groups of flood matter unity resin, and forms the structure of cross linkage, i.e., the organic metallic compound which can carry out crosslinking reaction, for example, two or more hydroxyl groups of polyvinyl alcohol. A coordinate bond and the aforementioned organic metallic compound of the metal atom of this organic metallic compound and the oxygen atom of a hydroxyl group which carries out an ionic bond and forms a crosslinking bond are preferred.

[0077]As compared with inorganic metal salt, the above-mentioned organic metallic compound which can carry out crosslinking reaction has high crosslinking reaction nature, and its bridge construction efficiency is high. However, if crosslinking reaction nature is too high not much, crosslinking reaction will advance in coating liquid, and coating (coating) will become impossible, but the crosslinking reaction nature of an organic metallic compound is easily controllable by changing a ligand suitably. The organic metallic compound excels inorganic metal salt also in the point of having the advantage that reactant control is easy in this way. Also in an organic metallic compound, especially the organic metallic compound that has a chelated ligand like acetylacetone has moderate crosslinking reaction nature, and is preferred as a hydrogen bond nature group frame-common-equipment pons agent.

[0078]As a suitable example of such an organic metallic compound, an organic titanium compound, an organic zirconium compound, an organoaluminum compound, and an organosilicon compound are mentioned.

[0079]As an example of an organic titanium compound, tetranormal butyl titanate, Tetraisopropyl titanate, a butyl titanate dimer, tetra (2-ethylhexyl) titanate, Titanium orthoester species, such as tetramethyl titanate, titanium acetylacetone, Titanium tetra acetylacetone, polytitanium acetylacetone, Titanium reed rates, such as titanium chelate, such as titanium octylene glycolate, titanium lactate, titanium triethanol friend NETO, and titanium ethylacetate, and polyhydroxy titanium stearate, are mentioned.

[0080]As an example of an organic zirconium compound, a zirconium normal PUROP! rate, Zirconium normal butyrate, zirconium tetra acetylacetone, zirconium monoacetyl acetone, zirconium bisacetylacetone, zirconium acetylacetone bis-ethylacetatoacetate, etc. are mentioned.

[0081]As an example of an organoaluminum compound, aluminium acetylacetone, aluminum organic acid chelate, etc. are mentioned. The silicon compound which has a ligand which the compound illustrated as an organic titanium compound or an organic zirconium compound has as an organosilicon compound is mentioned.

[0082]In these, chelate compound is preferred in respect of the stability in the inside of coating liquid. In respect of the stability of coating liquid, the above-mentioned stability is substantially improved by setting coating liquid as acidity. As the acid above-mentioned conditions, pH five or less are preferred and pH three or less are more preferred. Although there is no minimum in particular about the pH of the above-mentioned coating liquid, it is usually pH 0.5 or more. The addition method is diluted with alcohols and adding is used preferably. By including the mixing process of the above-mentioned resin and a cross linking agent, the resin composition layer 3 by [0083]although the addition in particular of a cross linking agent is not limited — the ratio of the

number of mols of the bridge construction generation group of a cross linking agent ( $\text{CN}$ ), and the number of mols of the hydrogen bond nature group of resin ( $\text{HN}$ ) — it is preferred that  $K$  ( $K=\text{CN}/\text{HN}$ ) uses so that it may become within the limits of ten or less [ $0.001$  or more ]. the ratio of this number of mols — as for  $K$ , it is still more preferred that it is within the limits of one or less [ $0.01$  or more ].

[0084]In particular the combination thru/ or the manufacturing method of a resin composition that consists of the above-mentioned inorganic laminar compound and resin is not limited. From a point of the homogeneity at the time of combination thru/ or operation facility. Beforehand the liquid made to dissolve resin in a solvent, and an inorganic laminar compound by carrier fluid. For example, after mixing swelling and the dispersion liquid which carried out the cleavage, Swelling, and the dispersion liquid and resin which carried out the cleavage are mixed for the method (method 1) and inorganic laminar compound which remove a solvent and carrier fluid by carrier fluid. How to remove carrier fluid after dissolving the above-mentioned resin into carrier fluid (method 2). An inorganic laminar compound is added to the liquid made to dissolve resin in a solvent, the above-mentioned solvent is made into carrier fluid, and it is usable in the method (method 4) of carrying out heat kneading of swelling, the method (method 3) of carrying out a cleavage, considering it as dispersion liquid, and removing the above-mentioned solvent, and resin and an inorganic laminar compound for the above-mentioned inorganic laminar compound, etc. From the point that the big aspect ratio of an inorganic laminar compound is obtained easily, front 3 persons' method is used preferably. In front 3 persons, it is preferred from a viewpoint of the dispersibility of an inorganic laminar compound to carry out the high voltage distributed processing of the mixed liquor of the resin composition containing an inorganic laminar compound using a high voltage distributed processing device.

[0085]As it is indicated in drawing 7 as the high voltage distributed processing in this invention, it is carrying out distributed processing under special conditions, such as high shearing and a high pressure state, by carrying out high-speed passage of the constituent mixed liquor which mixed particles or carrier fluid etc. which should be distributed, and making it collide in two or more small tubes 11.

[0086]In such high voltage distributed processing, it is preferred to pass the inside of the small tube 11 of 1 micrometer ~ 1000 micrometers of tube diameters for constituent mixed liquor, and the small tube 11 at the time of passage into constituent mixed liquor. It is preferred that the pressure more than  $100 \text{ kgf/cm}^2$  is impressed for maximum-pressure conditions, more than  $500 \text{ kgf/cm}^2$  is more preferred, and more than  $1000 \text{ kgf/cm}^2$  especially is preferred. When constituent mixed liquor passes through the inside of the small tube 11, it is preferred that the highest attainment speed of the above-mentioned constituent mixed liquor amounts to 100 or more m/s, and 100 or more kcal/hr of rate of heat transfer is preferred.

[0087]If the principle of the high pressure treatment within the high voltage distributed processing device used for the above-mentioned high voltage distributed processing is explained typically, constituent mixed liquor will be first attracted and incorporated into the feeder pipe 13 which has a tube diameter thicker than the small tube 11 with the pump 12. Then, high voltage is impressed to the constituent mixed liquor in the feeder pipe 13 with the pump 12. At this time, the constituent mixed liquor in the feeder pipe 13 is extruded toward the small tube 11 by the check valve (not shown) provided in the feeder pipe 13. Therefore, in the small tube 11, constituent mixed liquor is [high voltage and ] high-speed, and each inorganic layer-like compound particle of constituent mixed liquor collides with the wall of the small tube 11 mutually. The path of each above-mentioned inorganic layer-like compound particle and thickness, especially thickness are subdivided, and homogeneity distributes more, and it is taken out from the exhaust pipe 14 outside.

[0088]For example, the rate of flow of the point which reaches top speed momentarily to the constituent mixed liquor which is a processing sample in small tube 11 portion. For example, when in  $300 \text{ m/s}$  it passes through the inside of the cube of volume  $1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  by  $1/(3 \times 10^5)$  sec and the temperature of constituent mixed liquor rises by  $35^\circ\text{C}$ , energy is transmitted to, constituent mixed liquor by pressure loss, rate of heat transfer — the specific gravity of

constituent mixed liquor —  $1 \text{ g/cm}^3$  — specific heat — when it is  $1 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$ , it becomes  $3.8 \times 10^4 \text{ kcal/hr}$ .

[0089]As a high voltage distributed processing device used for the above-mentioned high voltage distributed processing. For example, the ultra-high pressure homogenizer by Microfluidics Corporation (trade name: Micro fluidizer). There are a nano mizer by a nano mizer company, etc., and the Manton Gaulin type high pressure dispersion apparatus, for example, the Izumi Food Machinery homogenizer etc. is mentioned to others.

[0090]Carrying out heat aging of the obtained film layered product, for example below not less than  $110^\circ\text{C}$  220 \*\*, after removing a solvent and carrier fluid from a system and laminating them in the front 3 above-mentioned persons' method. The water resisting property (meaning of the gas barrier property after a waterproof environmental test) of a film layered product can especially be raised, and it is desirable.

[0091]Although there is no limitation in aging time, a film layered product needs to reach preset temperature at least, for example, in the case of the method by thermal contact like hot air drying equipment, 100 or less minutes is preferred 1 second or more. There is no limitation in particular also about a heat source, and various methods, such as hot calendar roll contact, thermal contact (air, oil, etc.), infrared heat, and heat by microwave, can be applied. The above-mentioned aging processing demonstrates the effect outstanding especially in a waterproof improvement, when resin contains flood matter unity resin.

[0092]As the heat-sealing nature film 5, what is necessary is just what has heat-sealing nature, Although not limited in particular, from the problem of desorption of heat sealing strength, the scent of foodstuffs, a resin smell, etc. Polyethylene (low density, high density), ethylene, a propylene copolymer. An ethylene-butene copolymer, an ethylene-hexene copolymer, an ethylene 4-methyl 1-pentene copolymer. An ethylene-octene copolymer, polypropylene, an ethylene-vinyl acetate copolymer. An ethylene-methyl methacrylate copolymer, an ethylene-methyl acrylate copolymer. Polyolefin system resin, such as an ethylene-acrylic acid copolymer, ionomer resin, and an ethylene-vinylalcohol copolymer; polyacrylonitrile resin (PAN); and polyester resin are used preferably.

[0093]When especially the heat-sealing nature film 5 requires the seal nature of contents, sealant with high impact strength is preferred. The polyolefin system resin compounded using a metallocene system catalyst and a back cycle transition metal complex catalyst as resin which fills these, such as polyethylene and an ethylene-alpha olefin copolymer, is preferred. Such sealant has the desirable following [ density 3 of  $0.920 \text{ g/cm}^3$  ].

[0094]As a method of laminating the heat-sealing nature film 5 which is a sealant layer, Although limitation in particular is not carried out, the resin used for the heat-sealing nature film 5, for example is dissolved in a solvent. The method of coating on the resin composition layer 3, the method of extruding and laminating the heat-sealing nature film 5 on the resin composition layer 3, the method of carrying out dry laminate of the heat-sealing nature film 5 on the resin composition layer 3, etc. are mentioned as a desirable example. As for the interface of the heat-sealing nature film 5 and the resin composition layer 3, processing of corona treatment, ozonization, flame plasma treatment, electron beam treatment, an anchor coat agent, etc. may be carried out.

[0095]In laminating the resin composition layer 3 in other layers 1, for example, a base material layer, corona treatment, flame plasma treatment, ozonization, electron-beam-irradiation processing, anchor processing, etc. may be processed among those layers.

[0096]When performing anchor processing, as a raw material of the anchor layer provided between the resin composition layer 3, and other layers 1, for example, a base material layer, For example, although a polyethylbenzeneimine system, an alkyl titanate system, a polybutadiene system, a urethane system in particular, etc. are not limited, the anchor layer which consists of a urethane system prepared from the isocyanate compound and the active hydrogen compound is more preferred than a waterproof field.

[0097]With an isocyanate compound, tolylene diisocyanate (TDI), 4 and 4-diphenylmethane diisocyanate (MDI), xylylene diisocyanate (XDI). There are hexamethylene di-isocyanate (HDI), a

4,4'-methylenebis cyclohexylisocyanate (H12MDI), isophorone diisocyanate (IPDI), etc.

[0098]The active hydrogen compound should just be what has a functional group combined with an isocyanate compound. For example, ethylene glycol, diethylene glycol, dipropylene glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, neopentyl glycol, diethylene glycol, diethyleneglycol, 1,4-butanediol, neopentyl glycol, etc. As dibasic acid, they are adipic acid, azelaic acid, sebacic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, etc. As other polyols, there are active hydrogen compounds, such as castor oil, liquid polybutadiene, an epoxy resin, polycarbonate diol, acrylic polyol, and a neoprene.

[0100]Although the mixture ratio in particular of an isocyanate compound and an active hydrogen compound is not limited, it is preferred to determine an addition in consideration of the equivalent relation between an isocyanate group, an active hydrogen group, for example,  $-OH$ ,  $-NH$ , and  $-COOH$ . for example, the ratio of the number of mols of an isocyanate group (AN), and the number of mols of the active hydrogen group of an active hydrogen compound (BN) — 0.001 or more have preferred R ( $R=AN/BN$ ) from a viewpoint of adhesive strength, and ten or less are preferred from a viewpoint of adhesiveness and blocking, the ratio of this number of mols — as for R, it is still more preferred that it is within the limits of 0.01 or more and 1 or less. Each number of mols of an isocyanate group and an active hydrogen group can be quantified by  $^1H$ -NMR and  $^{13}C$ -NMR.

[0101]Although not limited especially as a method of laminating an anchor layer to the resin composition layer 3 or other layers 1, for example, a base material layer, the anchor coat agent containing an isocyanate compound and an active hydrogen compound is dissolved in a solvent, and the coating method by an anchor coat agent solution is preferred. As a coating method, specifically The direct photogravure method, the reverse photogravure method, and the micro photogravure method, Methods, such as a coating method which combined the roll coating methods, such as the 2 roll beat coat method and the bottom product three feeding reverse coat method, the BAKOTINGU method, and these, are mentioned. BAKOTINGU method, and the doctor knife method and the die coat method, a dip coating method, the BAKOTINGU method, and those, are mentioned.

[0102]As a coating method, specifically The direct photogravure method, the reverse photogravure method, and the micro photogravure method, Methods, such as a coating method which combined the roll coating methods, such as the 2 roll beat coat method and the bottom product three feeding reverse coat method, and the doctor knife method and the die coat method, a dip coating method, the BAKOTINGU method, and these, are mentioned.

[0103]The solvent component in an anchor coat agent solution is mainly an organic solvent, and alcohols, aliphatic hydrocarbon, alicyclic hydrocarbon, aromatic hydrocarbon, ester species, ketone, ether, halogenated hydrocarbon, and those mixed solvents are mentioned.

[0104]Although the coating thickness in particular that applied the anchor coat agent solution in the shape of a film is not limited, it is preferred to be set up so that coating thickness may be set to 0.01 micrometer — 5 micrometers. It excels in heat sealing strength so that coating thickness is large, but it is inferior to Gelboflex-proof nature (formation of the pinhole by torsion of a film layered product is prevented). Therefore, the above-mentioned coating thickness is 0.03 micrometer — 2.0 micrometers more preferably, and is 0.05 micrometer — 1.0 micrometer, still more preferable.

[0105]As for the thickness of the resin composition layer 3, 10 micrometers or less are preferred at dried thickness, and its 1 more micrometer or less is more preferred. If this thickness is exceeded, flexibility will get worse in the obtained film layered product. Although there is no restriction in particular about the lower limit of this thickness, in order to acquire the effective gas barrier property effect, it is preferred that it is 1 nm or more.

[0106]In the above-mentioned film layered product, when an anchor layer, especially the anchor layer of a urethane system are used, the resin composition layer 3 has a desirable thing containing the surface-active agent for improving adhesion with the above-mentioned anchor layer.

[0107]As a surface-active agent used for this invention, if the adhesion between an anchor layer and the resin composition layer 3 can be improved, it will not be limited in particular, but an anionic surface-active agent, a cationic surface-active agent, a dipolar ion nature surface-active agent, and a nonionic surfactant are mentioned, for example.

[0108]As an anionic surface-active agent, carboxylic types, such as an aliphatic-monocarboxylic-acid salt and N-reed root glutamate, An alkylbenzenesulfonates and naphthalene sulfonate-formaldehyde condensate, Sulfonic acid types, such as sulfo amber acid dialkyl ester, an alkyl sulfate salt, Phosphoric ester types, such as sulfate ester types, such as an alkyl sulfate polyoxyethylene salt, and a phosphoric acid alkyl salt, Hydrocarbon system anionic surface-active agents, such as ester-of-boric-acid types, such as an alkyl borate salt, The silicone series anionic surface-active agent which has negative ion nature groups, such as a polymer which has fluorine system anionic surface-active agents, such as perfluoro decane sodium and perfluoro octyl sulfonate sodium, a poly dimethylsiloxane group, and carboxylic acid metal salt, is mentioned.

[0109]As a cationic surface-active agent, quaternary-ammonium-salt types, such as an amine salt types, such as an alkylamine salt, alkyl trimethylammonium salt, a dialkyl dimethylammonium salt, and an alkyl/dimethyl benzylammonium salt, etc. are mentioned, for example.

[0110]As a dipolar ion nature surface-active agent, glycine types, such as carboxy betaines, such as a N,N-dimethyl- N-alkylamino acetic acid betaine, and 1-alkyl 1-hydroxyethyl 1-carboxymethyl imidazolinium betaine, are mentioned.

[0111]As a nonionic surfactant, a glycerine fatty acid ester, a sorbitan fatty acid ester, Polycondensation polymer of ester types, such as sucrose fatty acid ester, a polydimethylsiloxane group, and an alkylene oxide addition, A polysiloxane polyoxyalkylene copolymer, polyoxyethylene alkyl phenyl ether, Ether types, such as polyoxyethylene alkyl ether and a polyoxyethylene polyoxypropylene blockpolymer, Ester ether types, such as polyethylene glycol fatty acid ester and polyoxyethylene sorbitane fatty acid ester, Fluorine types, such as alkanol amide types, such as aliphatic series alkanol amide, perfluoro decanoic acid-diglycerol ester, a perfluoroalkyl alkylene oxide compound, are mentioned.

[0112]The alkali metal salt of the carboxylic acid which has a with an or more 6 carbon number [ or less 24 ] alkyl chain especially in the above-mentioned surface-active agent, An ether [ such as a poly dimethylsiloxane polyoxyethylene copolymer, ] type nonionic surfactant (silicone series nonionic surfactant), Fluorine type nonionic surfactants (fluorine system nonionic surfactant), such as a perfluoroalkyl ethyleneoxide compound, are preferred.

[0113]When the loadings of a surface active agent form the resin composition layer 3, for example it uses coating liquid, from a viewpoint of an effect, its 0.001 to 5 % of the weight is preferred in this coating liquid, its 0.003 to 0.5 % of the weight is more preferred, and especially its 0.005 to 0.1 % of the weight is preferred.

[0114]In this invention, layers other than the above can also be provided in the range which does not spoil the effect. For example, as shown in drawing 2, the oriented film 4 may be further formed between the heat-sealing nature film 5 and the resin composition layer 3. In the above-mentioned composition, the internal stress which remains in the oriented film 4 can give easy tear \*\*\* to the container for an aseptic package.

[0115]Especially as the oriented film 4, although not limited, it is preferred that it is a biaxial oriented film, and especially at least one chosen from the group which consists of biaxial extension polyamide, biaxial extension polyethylene terephthalate, and biaxial extension polypropylene is preferred.

[0116]As the oriented film 4, it is desirable, and 700% or less has preferred point-of-rupture ductility, and, as for what has higher tensile strength, 500% or less is still more preferred. As a polyamide system biaxial oriented film, nylon 6, nylon 6,6, meta xylenediamine adipic acid polycondensation polymer, etc. are mentioned.

[0117]The barrier layer which consists of metallic oxides, such as metal or silica, such as aluminum, and alumina, may be provided between the base material layer 1 and the resin composition layer 3 for any between each class of the film layered product which constitutes the container for an aseptic package being, for example. Contents filled in the container for an aseptic package can be shaded by this, or gas barrier property can be improved further, and deterioration of contents can be controlled further.

[0118]Vacuum deposition is more preferred, although it is not limited, and vacuum deposition, a sol gel process, etc. are mentioned especially as a formation method of the barrier layer which consists of above-mentioned metal or metallic oxide. 1 nm – 1000 nm of thickness of the barrier layer which consists of metal or a metallic oxide is usually 10 nm – 200 nm more preferably. Formation of the barrier layer which consists of metal or a metallic oxide is performed to the surface by the side of the resin composition layer 3 in the base material layer 1, for example.

[0119]When providing the barrier layer which consists of metal or a metallic oxide on the base material layer 1, it is preferred that the base material layer 1 consists of at least one sort chosen from the group which consists of biaxial-stretching polypropylene, biaxial-stretching polyethylene terephthalate, and biaxial-stretching nylon.

[0120]The container using the aluminum layer as a gas barrier layer is known from before. However, in order to obtain sufficient gas barrier property, it is necessary to thicken thickness of an aluminum layer, and in the above-mentioned conventional container, the aluminum foil which usually has the thickness which is 7–20 micrometers is used. For this reason, it has the big problem that residue (ingot) increases at the time of the incineration at the time of abandonment.

[0121]On the other hand, even if the container for an aseptic package of this invention makes the layer of metal or a metallic oxide thin thickness like 1–1000 nm by having the resin composition layer 3 which has an inorganic laminar compound, sufficient gas barrier property is obtained. By making the layer of metal or a metallic oxide into thin thickness like 1–1000 nm, the metal per carton container or the amount of the metallic oxide used can be stopped low, and the problem of the residue at the time of incineration can be solved, for example.

[0122]Although the film thickness in particular of the film layered product which constitutes the container for an aseptic package of this invention is not restricted, the viewpoint of the protection nature of the wrapped object which is contents, or cost to 30 micrometers – 300 micrometers are preferred.

[0123]Although there is no restriction in particular in the shape of the container for an aseptic package of this invention, the above-mentioned container for an aseptic package, A vertical pillow packing bag, a vertical pillow packing bag, a gazzette packaging bag, the method seal packaging bag of three, it is preferred that they are at least one sort of shape chosen from the group which consists of the pair of the pair of the method seal packaging bag of four, a vacuum and a compressed-air molded container, and a cover material, ejection or a press molding container, and a cover material, a squeeze bottle, a standing pouch, a bag in box, a paper carton container, and a bottle.

[0124]Also about the manufacturing method of the container for an aseptic package, there is no restriction in particular, and the manufacturing machine of the container for a package of various marketing is used.

[0125]The container for an aseptic package of this invention — drink [such as cow's milk, a fruit-juice drink, and Japanese sake,], — soft — processed marine product, meatballs, such as confectionery, such as daily dish; Western-style cakes, such as butter, vegetable salad, a snack, bean paste, pickles, konnyaku, fishcake tube, and boiled fish paste, Meat-products, agricultural-chemicals; manure; cosmetics; aroma article; oxidizing medicine, such as a hamburger, a ham sausage, and pet food; it can use for uses, such as a package for electrons of the use which packs various articles, such as a precision material, a medical-application package of an infusion solution pack etc., a semiconductor package, etc., etc., a package for chemicals, and a package for machinery.

[0126]Especially the container for an aseptic package of this invention is suitable for a food packing use and a packaging-of-medical-products use, and suitable for the use which packs

processed foods, such as a daily dish, meat (meat) processed goods, a processed marine product, confectionery, and a snack, also especially in it.

[0127]As mentioned above, the container for an aseptic package of this invention is provided with the resin composition layer 3 excellent in gas barrier property, and, thereby, has low oxygen transmittance. As for the oxygen transmittance of the container for an aseptic package, it is preferred that it is below 1 mL/atm, m<sup>2</sup>, and day. It is more preferred that it is below 0.1 mL/atm, m<sup>2</sup>, and day, and it is still more preferred that it is below 0.05 mL/atm, m<sup>2</sup>, and day.

[0128]In the aseptic packaging method of this invention, after performing radiation sterilization etc. in the above-mentioned container for an aseptic package, a wrapped object (contents) is filled up with and packed in the above-mentioned container for an aseptic package according to an aseptic condition. That is, after making wrapped objects, such as foodstuffs, into an aseptic condition, it packs by packing with the above-mentioned container for an aseptic package sanitized by radiation irradiation, without reheatting.

[0129]As the above-mentioned sterilizing method, \*\* radiation, \*\* microwave, \*\* ethylene oxide gas, \*\* alcohol, \*\* hydrogen peroxide, \*\* ultraviolet rays, the combination of these \*\* – \*\*, etc. are mentioned.

[0130]In a described method, since the container for an aseptic package can be sterilized by radiation sterilization etc., without applying heat to the container for an aseptic package, physical properties, such as the gas barrier property of the container for an aseptic package, can be prevented from falling with heat. Thereby, the inside of the container for an aseptic package can be maintained at an aseptic condition over a long period of time. As a result, degradation (for example, putrefaction of foodstuffs) of the wrapped object by a bacillus can be controlled remarkably.

[0131]The method of packing a wrapped object by an aseptic condition may be the method (aseptic package) of carrying out aseptic, after using an aseptic condition by heat-sterilizing a wrapped object in an elevated-temperature short time. After changing a wrapped object into a near state steriley by heat sterilization or cleaning sterilization, it may be the method (semi-aseptic packaging) of carrying out semiaseptic packaging in a bioclean room.

[0132]A UHT device of direct heating methods, such as a yne fusion type, the UHT (super-high-temperature short-time pasteurization) device, for example, the injection type, of various kinds [ sterilization / of a wrapped object ], the UHT device of indirect heating methods, such as a plate type, a tubular type, and a \*\*\*\*\* type, can be used.

[0133]On each class of the film layered product which constitutes the container for an aseptic package of this invention, if needed, in order to cover an A deoxidant, a drier, a freshner, an I beam of light, ultraviolet rays, visible light, etc., Shielding agent (\*\*), absorbent, easy peel [ that is used for the U easy-peel purpose ], easy break (at time of pair of container and cover material especially), and E tearability grant material, O colorant, etc. may be used as an additive agent. About such an aseptic package, a "food packing manual" (corporation: Japan Packaging Institute) can refer to it.

[0134] [Example] Hereafter, although an example explains this invention in detail, this invention is not limited to these. The measuring method of various physical properties is described below.

[0135][Thickness measurement] A thickness of 0.5 micrometers or more was measured with the commercial digital thickness meter (made by a contact process thickness meter and trade name "it is overly high precision doc micro head MH-15M" Japan optical company). On the other hand, the thickness below 0.5 micrometer prepared the analytical curve of actual coating film thickness and IR absorption by gravimetric analysis (the gravimetry value of the film of a definite area was \*\*(ed) in the area, and also it \*\*(ed) by the specific gravity of the constituent), or the IR absorbing (infrared absorption) method, and searched for it from the analytical curve. It is an ultimate analysis method in the case of measurement furthermore concerning the coating film thickness of the resin composition of this invention. [It was based on the method of calculating the ratio of the resin composition layer 3 of this invention, and the base material layer 1 from the ratio of the specific inorganic matter ultimate analysis value (resin composition layer 3 origin) of

processed foods, such as a daily dish, meat (meat) processed goods, a processed marine product, confectionery, and a snack, also especially in it.

[0127]As mentioned above, the container for an aseptic package of this invention is provided with the resin composition layer 3 excellent in gas barrier property, and, thereby, has low oxygen transmittance. As for the oxygen transmittance of the container for an aseptic package, it is preferred that it is below 1 mL/atm, m<sup>2</sup>, and day. It is more preferred that it is below 0.1 mL/atm, m<sup>2</sup>, and day, and it is still more preferred that it is below 0.05 mL/atm, m<sup>2</sup>, and day.

[0128]In the aseptic packaging method of this invention, after performing radiation sterilization etc. in the above-mentioned container for an aseptic package, a wrapped object (contents) is filled up with and packed in the above-mentioned container for an aseptic package according to an aseptic condition. That is, after making wrapped objects, such as foodstuffs, into an aseptic condition, it packs by packing with the above-mentioned container for an aseptic package sanitized by radiation irradiation, without reheatting.

[0129]As the above-mentioned sterilizing method, \*\* radiation, \*\* microwave, \*\* ethylene oxide gas, \*\* alcohol, \*\* hydrogen peroxide, \*\* ultraviolet rays, the combination of these \*\* – \*\*, etc. are mentioned.

[0130]In a described method, since the container for an aseptic package can be sterilized by radiation sterilization etc., without applying heat to the container for an aseptic package, physical properties, such as the gas barrier property of the container for an aseptic package, can be prevented from falling with heat. Thereby, the inside of the container for an aseptic package can be maintained at an aseptic condition over a long period of time. As a result, degradation (for example, putrefaction of foodstuffs) of the wrapped object by a bacillus can be controlled remarkably.

[0131]The method of packing a wrapped object by an aseptic condition may be the method (aseptic package) of carrying out aseptic, after using an aseptic condition by heat-sterilizing a wrapped object in an elevated-temperature short time. After changing a wrapped object into a near state steriley by heat sterilization or cleaning sterilization, it may be the method (semi-aseptic packaging) of carrying out semiaseptic packaging in a bioclean room.

[0132]A UHT device of direct heating methods, such as a yne fusion type, the UHT (super-high-temperature short-time pasteurization) device, for example, the injection type, of various kinds [ sterilization / of a wrapped object ], the UHT device of indirect heating methods, such as a plate type, a tubular type, and a \*\*\*\*\* type, can be used.

[0133]On each class of the film layered product which constitutes the container for an aseptic package of this invention, if needed, in order to cover an A deoxidant, a drier, a freshner, an I beam of light, ultraviolet rays, visible light, etc., Shielding agent (\*\*), absorbent, easy peel [ that is used for the U easy-peel purpose ], easy break (at time of pair of container and cover material especially), and E tearability grant material, O colorant, etc. may be used as an additive agent. About such an aseptic package, a "food packing manual" (corporation: Japan Packaging Institute) can refer to it.

[0134] [Example] Hereafter, although an example explains this invention in detail, this invention is not limited to these. The measuring method of various physical properties is described below.

[0135][Thickness measurement] A thickness of 0.5 micrometers or more was measured with the commercial digital thickness meter (made by a contact process thickness meter and trade name "it is overly high precision doc micro head MH-15M" Japan optical company). On the other hand, the thickness below 0.5 micrometer prepared the analytical curve of actual coating film thickness and IR absorption by gravimetric analysis (the gravimetry value of the film of a definite area was \*\*(ed) in the area, and also it \*\*(ed) by the specific gravity of the constituent), or the IR absorbing (infrared absorption) method, and searched for it from the analytical curve. It is an ultimate analysis method in the case of measurement furthermore concerning the coating film thickness of the resin composition of this invention. [It was based on the method of calculating the ratio of the resin composition layer 3 of this invention, and the base material layer 1 from the ratio of the specific inorganic matter ultimate analysis value (resin composition layer 3 origin) of

a layered product to an inorganic laminar compound independent specific element molar fraction.

[0136] [Particle diameter measurement] The laser-diffraction-and-scattering type size distribution measuring device (a trade name "LA910", the Horiba, Ltd. make) was used, and the median size of the volume reference of the particles believed to be the inorganic laminar compounds which exist in the resin matrix of a medium was measured as the particle diameter L. The dispersion-liquid undiluted solution was measured by 50 micrometers of light path length in the paste cell, and the diluent of dispersion liquid was measured by 4 mm of light path length by the flow cell method.

[0137] [Aspect ratio calculation] The diffractometry by the powder method of an inorganic laminar compound independent and a resin composition was performed using X-ray diffractometer (a trade name "XD-5A", Shimadzu Make). This asked for unit thickness  $\delta$  of the inorganic laminar compound, and it checked that there was a portion into which the spacing of the inorganic laminar compound has spread from the diffractometry of a resin composition further. Aspect ratio Z was computed by the formula of  $Z=L/\delta$  using the particle diameter L for which it asked by the above-mentioned method. Based on JIS K7126, it measured at 23.7 \*\* with the oxygen transmittance measuring device (a trade name "OX-TRANM1", the product made by MCICON) (60% of outer layer A side humidity RH, 100% of inner layer B side humidity RH).

[0139] [Example 1]

[Coating liquid for resin composition layers] As opposed to a distributed ion pot (a trade name "Despa MH-L", the ASADA IRON WORKS CO., LTD. make), 1860g of ion exchange water (below specific conductivity 0.7microS/cm) is put in, further — polyvinyl alcohol (a trade name "PVA17H" and Kuraray Make). The degree of saponification; 99.6%, 128g of degrees of polymerization 1700 were put in, temperature up was carried out to 95 \*\* under low-speed churning (1500 rpm, peripheral velocity 4.10 m/min), it agitated for 1 hour, polyvinyl alcohol was dissolved in ion exchange water, and the PVA solution was obtained.

[0140] Next, after lowering temperature to 60 \*\*, with the above-mentioned PVA solution agitated, the poly dimethylsiloxane polyoxyethylene copolymer (a trade name "SH3746") which is a silicone series nonionic surfactant The liquid which adds the Toray Industries Dow Corning, Inc. make 0.18g into the mixed liquor which consists of 125g of 1-butanol and the isopropyl alcohol 315g was added to the above-mentioned PVA solution, and mixed liquor (B) was obtained.

[0141] 1980-g mixed liquor (B) was taught to the churning emulsification device (a trade name "vacuum emulsification device RVG-3JUN", the Mizuho Industries make), 50g of natural montmorillonite (a trade name "KUNIPIAF", the Kunimine Industries, Inc. make) was added with powder, and it checked that montmorillonite had precipitated mostly in liquid so that the weight ratio of resin and an inorganic laminar compound might be set to 2:1. Then, high-speed churning during 10 minutes was carried out at 600mmHg and 5000 rpm, and resin composition mixed liquor (C) was obtained.

[0142] 2000-g resin composition mixed liquor (C) — a high voltage distributed processing device (a trade name "ultra-high pressure homogenizer M110-E/H") Uniform dispersion liquid (D) with good dispersibility were obtained by carrying out high voltage distributed processing to the product made from Microfluidics Corporation once by through and 1750 kgf/cm<sup>2</sup>. The solids concentration of dispersion liquid (D) was 7.5 % of the weight.

[0143] The cast of the dispersion liquid (D) which consist of polyvinyl alcohol and montmorillonite was carried out to film state. X-ray analysis was conducted, and swelling and the spacing d of montmorillonite (inorganic laminar compound) which carried out the cleavage were measured.

The cleavage of the above-mentioned montmorillonite was fully carried out. The aspect ratio of the inorganic laminar compound which carried out the cleavage at this time was 200 or more. [0144] In the bottom of low-speed churning (1500 rpm, peripheral velocity 4.10 m/min) to the above-mentioned dispersion liquid (D). While chloride adjusted so that the pH of the above-mentioned dispersion liquid (D) might become three or less, 5.33g of titanium acetylacetonato (a

trade name "TC100", the Matsumoto Chemical Industry Co., Ltd. make) was added gradually, and this was made into the coating liquid for resin composition layers.

[0145] [Laminated film] a 20-micrometer-thick biaxial extension polypropylene (OPP) film (a trade name "pi wren P2102") making into the base material layer 1 that in which the Toyobo Co., Ltd. make carried out surface corona treatment — the base material layer 1 top — an anchor coat agent (ADOKOTOAD335/CAT10= — 15/1 (weight ratio)) Photogravure coating of made in Oriental Morton, Inc. was carried out with the drying temperature of 80 \*\* by 3~m/min coating speed by the micro photogravure coating method using the test coating machine (made by Yasui Seiki). The dried thickness of the anchor coat layer concerned was 0.05 micrometer.

[0146] Next, a test coating machine (made by Yasui Seiki) is used for the coating liquid for resin composition layers. Photogravure coating was carried out with the drying temperature of 100 \*\* by 3~m/min coating speed by the micro photogravure coating method and the coating film (film layered product) by which the resin composition layer 3 based on the above-mentioned coating liquid for resin composition layers was formed on the anchor coat layer was obtained. The dried thickness of the resin composition layer 3 concerned was 0.5 micrometer.

[0147] [then — as opposed to the resin composition layer 3 of the above-mentioned coating film — adhesives (ADOKOTOAD503/CAT10= — 15/1 (weight ratio)) Using, made in Oriental Morton, Inc. dry laminate of the metallocene LL film (a trade name "TUX-FCS", the TOH CELLO CO., LTD. make) of the 50-micrometer thickness as a sealant layer (heat-sealing nature film 5) was carried out, and the film layered product was obtained.

[0148] After performing an electron beam (radiation) exposure on condition of 5Mrad to this film layered product, the oxygen transmittance of the film layered product was measured in accordance with the above-mentioned measuring method. As a result, the oxygen transmittance (mL/atm·m<sup>2</sup> and day) after the above-mentioned film layered product performs electron beam irradiation is 0.1 or less.

It excelled in radiation resistance and oxygen transmittance.

[0149] [The container for an aseptic package] By fabricating the above-mentioned film layered product with a heat seal method, the container for an aseptic package of the method seal shape of three was produced. After performing radiation sterilization in the obtained container for an aseptic package, the ham as a wrapped object of an aseptic condition was filled up with and packed in the above-mentioned container for an aseptic package. then, although change of the number of microorganism in the container for an aseptic package was measured, when you keep it at a room temperature (23 \*\*), after progress, the increase in number of microorganism should not be seen for 30 days, but fully eat the above-mentioned wrapped object — the state with good \*\* was maintained.

[0150] [Effect of the Invention] The container for an aseptic package of this invention is composition provided with the resin composition layer which consists of a resin composition containing an inorganic laminar compound as mentioned above.

[0151] So, the above-mentioned composition does the effect that the container for an aseptic package which is excellent in radiation resistance can be provided while it is excellent in gas barrier property.

[0152] The aseptic packaging method of this invention is the method of filling up with and packing a wrapped object (contents) in the above-mentioned container for an aseptic package by an aseptic condition, after performing radiation sterilization etc. in the above-mentioned container for an aseptic package.

[0153] So, a described method does the effect that the aseptic packaging method which can control degradation of the wrapped object by a bacillus remarkably can be provided.

[Translation done.]

## NOTICES \*

PO and INPIT are not responsible for any  
amages caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

### Brief Description of the Drawings]

Drawing 1] It is an outline fragmentary sectional view showing an example of the container for an aseptic package of this invention.

Drawing 2] It is an outline fragmentary sectional view showing other examples of the container for an aseptic package of this invention.

Drawing 3] It is an outline fragmentary sectional view showing the resin composition layer (gas barrier layer) of the above-mentioned container for an aseptic package.

Drawing 4] It is an X diffraction graph of the inorganic laminar compound for computing "unit thickness a" of the organic laminar compound in the above-mentioned container for an aseptic package.

Drawing 5] It is an X diffraction graph of the inorganic laminar compound for computing the "spacing d" of the organic laminar compound in the above-mentioned container for an aseptic package.

Drawing 6] In the graph of above-mentioned drawing 5, it is an X diffraction graph when computing the "spacing l" of an inorganic laminar compound when it is difficult for the peak corresponding to "the spacing d" to lap with halo (or background), and to detect.

Drawing 7] It is an explanatory view showing typically the high voltage distributed processing used at the time of manufacture of the above-mentioned container for an aseptic package.

### Description of Notations]

1 Base material layer

2 Resin composition layer

3 Heat-sealing nature film

---

Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-314676

(43)公開日 平成11年(1999)11月16日

(51)Int.Cl.  
B 65 D 81/24

識別記号

F I  
B 65 D 81/24

D  
L

A 61 L 2/08  
B 65 B 55/08

A 61 L 2/08  
B 65 B 55/08

B

審査請求 未請求 請求項の数13 O.L (全16頁)

(21)出願番号 特願平10-123798

(22)出願日 平成10年(1998)5月6日

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社  
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 黒田 俊也

大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住化ブ  
ラスティック株式会社内

(72)発明者 阪谷 泰一

大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住化ブ  
ラスティック株式会社内

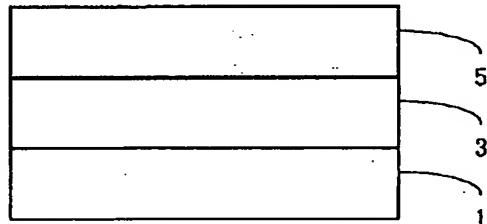
(74)代理人 弁理士 原 謙三

(54)【発明の名称】 アセプティック包装用容器およびそれを用いたアセプティック包装方法

(57)【要約】

【課題】 耐放射線性に優れることにより、酸素、水蒸気等のガスバリア性の安定性に優れる、アセプティック包装用容器およびそれを用いたアセプティック包装方法を提供する。

【解決手段】 アセプティック包装用容器は、熱可塑性樹脂などからなる基材層1とヒートシール性フィルム5との間に、無機層状化合物を含む樹脂組成物層3を備える。また、上記アセプティック包装用容器に放射線殺菌等を行った後、無菌状態で上記アセプティック包装用容器に内容物を充填および包装する。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】無機層状化合物を含む樹脂組成物からなる樹脂組成物層を備えることを特徴とするアセブティック包装用容器。

【請求項2】樹脂組成物層に対し、基材層が積層されていることを特徴とする請求項1記載のアセブティック包装用容器。

【請求項3】樹脂組成物層に対し、ヒートシール性フィルムが積層されていることを特徴とする請求項1または2記載のアセブティック包装用容器。

【請求項4】樹脂組成物層に延伸フィルムが積層され、該延伸フィルムにヒートシール性フィルムが積層されていることを特徴とする請求項1または2記載のアセブティック包装用容器。

【請求項5】無機層状化合物が、分散媒に膨張・へき開する性質を有することを特徴とする請求項1ないし4の何れか一つに記載のアセブティック包装用容器。

【請求項6】樹脂組成物層が、無機層状化合物を含む樹脂組成物の混合液を高圧分散処理して得られたものであることを特徴とする請求項1ないし5の何れか一つに記載のアセブティック包装用容器。

【請求項7】高圧分散処理が、 $100 \text{ kg f/cm}^2$  以上の圧力条件にて分散処理するものであることを特徴とする請求項6記載のアセブティック包装用容器。

【請求項8】無機層状化合物のアスペクト比が、50～5000であることを特徴とする請求項1ないし7の何れか一つに記載のアセブティック包装用容器。

【請求項9】無機層状化合物のアスペクト比が、200～3000であることを特徴とする請求項1ないし8の何れか一つに記載のアセブティック包装用容器。

【請求項10】樹脂組成物が、高水素結合性樹脂を含み、無機層状化合物と高水素結合性樹脂との重量比が、 $1/100 \sim 100/1$  の範囲内であることを特徴とする請求項1ないし9の何れか一つに記載のアセブティック包装用容器。

【請求項11】高水素結合性樹脂における水素結合性基およびイオン性基の含有量が、20～60モル%の範囲内であることを特徴とする請求項10記載のアセブティック包装用容器。

【請求項12】高水素結合性樹脂が、ポリビニルアルコールおよびその変性体、多糖類、並びにエチレン-ビニルアルコール共重合体およびその変性体からなる群より選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする請求項10または11記載のアセブティック包装用容器。

【請求項13】請求項1ないし12の何れか一つに記載のアセブティック包装用容器に放射線殺菌を行った後、無菌状態で上記アセブティック包装用容器に被包装物を充填および包装することを特徴とするアセブティック包装方法。

## 【発明の詳細な説明】

2

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、無菌下で製造した食品等の物品を無菌充填・包装するアセブティック包装（無菌包装）に用いられるアセブティック包装用容器に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、酸素、水蒸気等のガスバリア性に優れるとともに耐放射線性を有するアセブティック包装用容器に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】食品等の物品を無菌下で製造し、放射線殺菌された容器を用いて該物品を無菌充填・包装するアセブティック包装は、内容物（被包装物）に細菌が混入する危険がほぼ皆無であるという利点を有している。また、充填後にボイル殺菌等により殺菌を行うと、内容物の変質、例えば、食品の味の変化を招来するが、アセブティック包装は、このような内容物の変質を回避できるという利点も有している。アセブティック包装は、これらの利点を有することから、近年、風味保持性の良い食品包装としての利用が増加しつつある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】アセブティック包装に用いられる容器、すなわち、アセブティック包装用容器には、高いガスバリア性、および、放射線殺菌に耐えうる高い耐放射線性が要求される。しかしながら、従来のガスバリア性包装資材、例えば、ガスバリア性を付与し得るポリ塩化ビニリデン（PVDC）を用いたアセブティック包装用容器は、PVDCが放射線により分解するため、ガスバリア性および耐放射線性が不十分であった。

## 【0004】

【発明】本発明は、上記従来の問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、ガスバリア性に優れるとともに、耐放射線性に優れて、上記ガスバリア性の安定性に優れるアセブティック包装用容器を提供することにある。また、本発明の他の目的は、被包装物（内容物）の劣化を著しく抑制できるアセブティック包装方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の課題を解決するために、アセブティック包装用容器について鋭意検討した結果、無機層状化合物を含む樹脂組成物層を設けることにより、ガスバリア性とともに耐放射線性を改善できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明のアセブティック包装用容器は、以上の課題を解決するために、無機層状化合物を含む樹脂組成物からなる樹脂組成物層を備えることを特徴としている。

【0007】上記構成によれば、樹脂組成物層においては、無機層状化合物が、その層状という形状により互いに対面するとともに、樹脂組成物層の表面方向に対し略

平行となるように配向することから、上記無機層状化

物による迷路効果によって、優れたガスバリア性を付与することができる。それゆえ、内容物充填後の内容物の保護性に優れている。

【0008】また、樹脂組成物層は、無機層状化合物を含むことから優れた耐放射線性を有するので、内容物充填前に十分な放射線殺菌を施しても、優れたガスバリア性を維持できる。これらにより、内容物の劣化が著しく抑制されたアセプティック包装を実現可能なアセプティック包装用容器を提供できる。

【0009】また、樹脂組成物層に対し、熱可塑性樹脂や紙状物からなる基材層を、積層すれば、十分な強度、例えば引っ張り強度をアセプティック包装用容器に付与することが可能となる。

【0010】さらに、樹脂組成物層に対してヒートシール性フィルムを積層すれば、ヒートシール性をアセプティック包装用容器に付与することが可能となる。

【0011】その上、樹脂組成物層に延伸フィルムを積層し、該延伸フィルムにヒートシール性フィルムを積層すれば、ヒートシール性および易引裂き性をアセプティック包装用容器に付与することが可能となる。

【0012】本発明のアセプティック包装方法は、以上の課題を解決するために、本発明のアセプティック包装用容器に放射線殺菌を行った後、無菌状態で上記アセプティック包装用容器に被包装物（内容物）を充填および包装することを特徴としている。

【0013】上記方法によれば、アセプティック包装用容器内を長期にわたって無菌状態に保つことができ、菌による被包装物の劣化を著しく抑制できる。

【0014】  
【発明の実施の形態】本発明の実施の形態について、図1ないし図7に基づいて説明すれば、以下の通りである。本実施形態のアセプティック包装用容器は、図1に示すように、基材層1、無機層状化合物を含む樹脂組成物からなる樹脂組成物層3、ヒートシール性フィルム5が、この順に互いに積層されてなるフィルム積層体を備えている。上記フィルム積層体では、基材層1により十分な強度、例えば引っ張り強度をフィルム積層体に対し付与することができる。本発明のアセプティック包装用容器は、樹脂組成物層3を備えていればよい。従って、基材層1およびヒートシール性フィルム5の一方または両方を省いてもよい。

【0015】基材層1の素材としては、紙状物や、後述する熱可塑性樹脂を用いることができる。紙状物としては、クラフト紙、上質紙、模造紙、グラシン紙、バーチメント紙、合成紙、各種ボール紙が挙げられる。

【0016】基材層1に用いる熱可塑性樹脂としては、特に限定されないが、ポリエチレン（低密度、高密度）、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、エチレン-オクテン共重合体、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビ

ニル共重合体、エチレン-メチル（メタ）アクリレート共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、アイオノマー樹脂などのポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系樹脂、ナイロン-6、ナイロン-6、6、メタキシレンジアミン-アシビン酸縮重合体、ポリメチルメタクリルイミドなどのアミド系樹脂、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系樹脂、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリアクリロニトリルなどのスチレン-アクリロニトリル系樹脂、トリ酢酸セルロース、ジ酢酸セルロースなどの疎水化セルロース系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、テフロンなどのハロゲン含有樹脂、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、セルロース誘導体等の水素結合性樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリメチレンオキシド樹脂、液晶樹脂などのエンジニアリングプラスチック系樹脂等が挙げられる。

【0017】それらの中で、引っ張り強度等の強度に優れることから、二軸延伸ポリプロピレン（OPP）、二軸延伸ポリエチレンテレフタレート、二軸延伸ナイロン、、アルミ蒸着、ジリカ蒸着、アルミナ蒸着などの金属または金属酸化物を蒸着した二軸延伸ポリプロピレン（OPP）、二軸延伸ポリエチレンテレフタレート（OPET）、二軸延伸ナイロン（ONy）、ポリ塩化ビニリデンをコート（Kコートと呼ばれる）した二軸延伸ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデンをコートした二軸延伸ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニリデンをコートした二軸延伸ナイロン、アルミ蒸着、シリカ蒸着、アルミナ蒸着などの金属または金属酸化物を蒸着した二軸延伸ポリプロピレン（OPP）、二軸延伸ポリエチレンテレフタレート（OPET）、二軸延伸ナイロン（ONy）、強帶電防止用途2軸延伸ポリプロピレン（AS-OP）からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましく使用される。

【0018】なお、基材層1の素材としては、廃棄時や、リサイクル時の環境保護性を考慮すれば、炭素と水素とからのみなる樹脂や、炭素と水素と酸素とのみからなる樹脂が好ましい。

【0019】樹脂組成物層3に用いられる無機層状化合物とは、単位結晶層が互いに積み重なって層状構造を有する無機化合物である。

【0020】無機層状化合物のガスバリア性に関し、無機層状化合物のアスペクト比は、へき開した状態において、50以上5000以下であればよいが、200～3000の範囲内であることがより好ましい。アスペクト比が50未満であればガスバリア性に関して十分でな

く、5000より大きいものは技術的に難しく、経済的にも高価なものとなる。

【0021】また、無機層状化合物の粒径は、へき開した状態において、 $5 \mu\text{m}$ 以下であればよいが、 $3 \mu\text{m}$ 以下であれば透明性が、より良好となり、さらに粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下であれば透明性の重視される用途にはより好ましい。

【0022】本発明に用いられる無機層状化合物の具体例としては、グラファイト、リン酸塩系誘導体型化合物（リン酸ジルコニウム系化合物等）、カルコゲン化物、粘土鉱物等を挙げることができる。ここに「カルコゲン化合物」とはIV族（Ti, Zr, Hf）、V族（V, Nb, Ta）およびVI族（Mo, W）のジカルコゲン化物であって、式 $\text{MX}_n$ （Mは上記元素、Xはカルコゲン（S, Se, Te）を示す。）で表されるものをいう。

【0023】本発明で用いられる無機層状化合物の粒径とは、分散媒中、回折／散乱法により求めた粒径をさす。樹脂組成物層3中での真の粒径測定はきわめて困難であるが、回折／散乱法で用いた分散媒と同種の分散媒で十分に膨潤・へき開させて、樹脂組成物層3に用いる樹脂に複合させる場合、図3に示す樹脂組成物層3における樹脂32中での、へき開した無機層状化合物の単位結晶層31の粒径は、分散媒中でのへき開した無機層状化合物の粒径に相当すると考えることができる。

【0024】（平均粒径を求める方法）液中の粒子の平均粒径を求める方法は、回折／散乱法による方法、動的光散乱法による方法、電気抵抗変化による方法、液中顕微鏡撮影後画像処理による方法などが可能である。

【0025】動的光散乱法では樹脂と粒子が共存している場合、見かけ液粘度が純分散媒と変わってしまうために評価し難く、電気抵抗変化による方法は液の電解質濃度などに制限があり、液中顕微鏡撮影後画像処理による方法は分解能の問題があり、それぞれ使いづらい。

【0026】回折／散乱法による方法は、樹脂溶液、例えば樹脂水性液に実質上散乱が少なく（透明ということ）、よって、粒子由来の散乱が支配的である場合には、樹脂の有無に関わらず粒子の粒度分布のみの情報を得られるため好ましい。

【0027】（回折／散乱法による平均粒径測定）回折／散乱法による粒度分布・平均粒径測定は、膨潤・へき開した無機層状化合物を水性分散媒に分散させた分散液に対し、光を通過させたときに得られる回折／散乱パターンをミー散乱理論などを用いてパターンに最も矛盾のない粒度分布を計算することによりなされる。

【0028】市販の装置としては、レーザー回折・光散乱法による粒度測定装置（LS230、LS200、LS100、コールター社製）、レーザー回折式粒度分布測定装置（SALD2000、SALD2000A、SALD3000、島津製作所製）、レーザー回折・散乱

式粒度分布測定装置（LA910、LA700、LA500、堀場製作所製、および、マイクロトラックSP A、マイクロトラックFRA、日機製）などが挙げられる。

【0029】（アスペクト比測定方法）アスペクト比（Z）とは、 $Z = L/a$  の関係から求められる比である。ここに、Lは、分散液中、上記した回折／散乱法による粒径測定法により求めた無機層状化合物の粒径（体積基準のメジアン径）であり、aは、図3に示すへき開した無機層状化合物の単位結晶層31の単位厚さである。この「単位厚さa」は、後述する粉末X線解析法等によって、無機層状化合物の厚みを単独にて測定した結果に基づいて決められる値である。

【0030】より具体的には、横軸に $2\theta$ 、縦軸にX線回折ピークの強度を示した図4のグラフに模式的に示すように、観測される回折ピークのうち最も低角側のピークに対応する角度 $\theta$ から、Braggの式 ( $n\lambda = 2Ds_i n\theta$ ,  $n = 1, 2, 3 \dots$ )に基づいて求められる間隔を、「単位厚さa」とする（粉末X線解析法の詳細については、例えば、塩川二朗監修「機器分析の手引き（a）」、1985年、化学同人社発行、69頁を参照）。

【0031】分散液から分散媒を取り除いてなる、樹脂組成物層3に相当する樹脂組成物を粉末X線解析した際には、通常、該樹脂組成物における分散している各無機層状化合物の面間隔を、図3に示す面間隔dとして求めることが可能である。

【0032】より具体的には、横軸に $2\theta$ 、縦軸にX線回折ピークの強度を取った図5のグラフに模式的に示すように、上記した「単位厚さa」に対応する回折ピーク位置より、低角（間隔が大きい）側に観測される回折ピークのうち、最も低角側のピークに対応する間隔を「面間隔d」 ( $a < d$ ) とする。

【0033】図6のグラフに模式的に示すように、上記「面間隔d」に対応するピークがハロー（ないしバックグラウンド）と重なって検出することが困難な場合においては、 $2\theta d$ より低角側のベースラインを除いた部分の面積を、「面間隔d」に対応するピークとしている。ここに、「 $\theta d$ 」は、「（単位厚さa）+（樹脂1本鎖の幅）」に相当する回折角である（この面間隔dの算出法の詳細については、例えば、岩生周一ら編、「粘土の事典」、1985年、（株）朝倉書店、35頁以下および271頁以下、を参照）。

【0034】通常は、上記した面間隔dと「単位厚さa」との差、すなわち $k = (d - a)$  の値（「長さ」に換算した場合）は、樹脂組成物を構成する樹脂1本鎖の幅に等しいかこれより大である [ $k = (d - a) \geq$  樹脂1本鎖の幅]。このような「樹脂1本鎖の幅」は、シミュレーション計算等により求めることが可能である（例えば、「高分子化学序論」、1981年、化学同人、1

03~110頁を参照)、ポリビニルアルコールの場合には4~5オングストロームである(水分子では2~3オングストローム)。

【0035】樹脂組成物層3中の無機層状化合物の「真のアスペクト比」は直接測定がきわめて困難である。上記したアスペクト比 $Z = L/a$ は、必ずしも、樹脂組成物層3中の無機層状化合物の「真のアスペクト比」と等しいとは限らないが、下記の理由により、このアスペクト比 $Z$ をもって「真のアスペクト比」を近似することには妥当性がある。

【0036】樹脂組成物の粉末X線解析法により求められる面間隔 $d$ と、無機層状化合物単独の粉末X線解析測定により求められる「単位厚さ $a$ 」との間に $a < d$ なる関係があり、且つ( $d - a$ )の値が該組成物中の樹脂1本鎖の幅以上である場合には、樹脂組成物中において、各無機層状化合物の層間に樹脂が挿入されていることとなる。したがって、樹脂組成物層3中の無機層状化合物の単位結晶層31の厚みを上記「単位厚さ $a$ 」で近似すること、すなわち樹脂組成物層3中における無機層状化合物の「真のアスペクト比」を、上記した無機層状化合物の分散液中での「アスペクト比 $Z$ 」で近似することは、充分な妥当性がある。

【0037】上述したように、樹脂組成物層3中における、無機層状化合物の真の粒径測定はきわめて困難であるが、樹脂組成物層3の樹脂32中での無機層状化合物の粒径は、分散液中(樹脂/無機層状化合物/分散媒)の無機層状化合物の粒径 $L$ に相当すると考えることができる。

【0038】但し、回折/散乱法で求められる分散液中の粒径 $L$ は、無機層状化合物の長径 $L_{max}$ を超える可能性はかなり低いと考えられるため、真のアスペクト比( $L_{max}/a$ )が、本発明で用いる「アスペクト比 $Z$ 」を下回る( $L_{max}/a < Z$ )可能性は、理論的にはかなり低い。

【0039】上述した2つの点から、本発明で用いるアスペクト比の定義 $Z$ は、充分な妥当性を有するものと考えられる。本明細書において、「アスペクト比」または「粒径」とは、上記で定義した「アスペクト比 $Z$ 」、または「回折/散乱法で求めた粒径 $L$ 」を意味する。

【0040】大きなアスペクト比を容易に与える点からは、分散媒に膨潤またはへき開する性質を有する無機層状化合物が好ましく用いられ、分散媒に膨潤およびへき開する性質を有する無機層状化合物がさらに好ましく用いられる。

【0041】本発明に用いる無機層状化合物の分散媒への「膨潤・へき開」性の程度は、以下の「膨潤・へき開」試験により評価することができる。無機層状化合物の膨潤性は、下記の膨潤性試験において、膨潤値約5以上(さらには膨潤値約20以上)の程度であることが好ましい。一方、無機層状化合物のへき開性は、下記へき

開性試験において、へき開値約5以上(さらにはへき開値約20以上)の程度であることが好ましい。これらの場合、分散媒としては、無機層状化合物の密度より小さい密度を有する液体を用いる。無機層状化合物が天然の膨潤性粘土鉱物である場合、分散媒としては、水を用いることが好ましい。

【0042】<膨潤性試験> 100mLメスシリンダーに分散媒100mLを入れ、これに無機層状化合物2gをゆっくり加える。静置後、23°C、24hr後の無機層状化合物分散層と上澄みとの界面の目盛から無機層状化合物分散層の体積(mL)を膨潤値として読む。この数値が大きい程、膨潤性が高い。

【0043】<へき開性試験> 無機層状化合物30gを分散媒1500mLにゆっくり加え、分散機(浅田鉄工(株)製、デスマH-L、羽根径52mm、回転数3100rpm、容器容量3L、底面-羽根間の距離28mm)にて周速8.5m/secで90分間分散した後(23°C)、分散液100mLをとりメスシリンダーに入れ60分静置後、上澄みとの界面から、無機層状化合物分散層の体積(mL)をへき開値として読む。

【0044】分散媒に膨潤・へき開する無機層状化合物としては、分散媒に膨潤・へき開性を有する粘土鉱物が特に好ましく用いられる。かかる粘土鉱物は、一般に、シリカの四面体層の上部に、アルミニウムやマグネシウム等を中心金属にした八面体層を有する2層構造を有するタイプと、シリカの四面体層が、アルミニウムやマグネシウム等を中心金属にした八面体層を両側から狭んでなる3層構造を有するタイプに分類される。前者の2層構造タイプとしては、カオリナイト族、アンチゴライト族等を挙げることができ、後者の3層構造タイプとしては、層間カチオンの数によってスメクタイト族、バーミキュライト族、マイカ族等を挙げることができる。

【0045】これらの粘土鉱物としては、より具体的には、カオリナイト、ディッカイト、ナクライト、ハロサイト、アンチゴライト、クリソタイル、バイロフィライト、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ソーコナイト、スチブンサイト、ヘクトライト、テトラシリリックマイカ、ナトリウムテニオライト、白雲母、マーガライト、タルク、バーミキュライト、金雲母、サンソフィライト、緑泥石等を挙げることができる。

【0046】また、粘土鉱物を有機物で処理したもの(以下、有機修飾粘土鉱物と称する場合もある)も無機層状化合物として用いることができる(なお、有機物で処理した粘土鉱物に関しては、朝倉書店、「粘土の事典」参照)。

【0047】上記粘土鉱物の中でも、膨潤性またはへき開性の観点から、スメクタイト族、バーミキュライト族およびマイカ族が好ましく、さらに好ましくはスメクタイト族が好ましい。スメクタイト族としては、モンモリ

ロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ソーコナイト、スチブンサイト、ヘクトライトを例示できる。

【0048】無機層状化合物を膨潤またはへき開させる分散媒は、例えば天然の膨潤性粘土鉱物の場合、水、メタノール、エタノール、プロパンノール、イソプロパンノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトン等が挙げられ、水やメタノール等のアルコール類がより好ましい。

【0049】また、有機修飾粘土鉱物の場合、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、n-ペントン、n-ヘキサン、n-オクタン等の脂肪族炭化水素類、クロロベンゼン、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、バークロロエチレン等のハログン化炭化水素類、酢酸エチル、メタクリル酸メチル(MMA)、フタル酸ジオクチル(DOP)、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ、シリコンオイル等が挙げられる。

【0050】樹脂組成物層3は、柔軟性を維持するための樹脂を含んでいる。無機層状化合物と樹脂との重量比(無機層状化合物/樹脂)は、1/100~100/1の範囲内であることが好ましく、1/20~10/1の範囲内であることがさらに好ましい。

【0051】樹脂組成物層3に含まれる樹脂は、ガスパリア性の観点から高水素結合性樹脂であることが好ましいが、高水素結合性樹脂以外の樹脂であってもよい。高水素結合性樹脂とは、水素結合性基またはイオン性基を有する樹脂である。高水素結合性樹脂中の水素結合性基およびイオン性基の含有量(一方を含む場合は一方の含有量、両者を含む場合は両者を合計した含有量)は、通常、20~60モル%であり、好ましくは30~50モル%である。これらの水素結合性基およびイオン性基の含有量は、例えば、核磁気共鳴(NMR)の手法(<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR等)によって測定することができる。

【0052】上述した水素結合性基としては水酸基、アミノ基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基、磷酸基などが挙げられ、イオン性基としてはカルボキシレート基、スルホン酸イオン基、磷酸イオン基、アンモニウム基、ホスホニウム基などが挙げられる。水素結合性基またはイオン性基の内、さらに好ましいものとしては、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホン酸基、カルボキシレート基、スルホン酸イオン基、アンモニウム基などが挙げられる。

【0053】高水素結合性樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール(PVA)およびその変性体、ビニル

アルコール分率が40モル%以上のエチレン-ビニルアルコール共重合体およびその変性体、多糖類、ポリアクリル酸およびそのエステル類、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリスチレンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミンおよびその4級アンモニウム塩、ポリビニルチオール、ポリグリセリンなどが挙げられる。上述した樹脂の中でも、高水素結合性樹脂としてさらに好ましいものは、ポリビニルアルコールおよびその変性体、多糖類、およびエチレン-ビニルアルコール共重合体およびその変性体である。

【0054】ここで、ポリビニルアルコールとは、例えば、酢酸ビニル重合体の酢酸エステル部分を加水分解ないしエステル交換(けん化)して得られるポリマー(すなわち、ビニルアルコールと酢酸ビニルの共重合体となったもの)や、トリフルオロ酢酸ビニル重合体、ギ酸ビニル重合体、ビバリン酸ビニル重合体、t-ブチルビニルエーテル重合体、トリメチルシリルビニルエーテル重合体等をけん化して得られるポリマーが挙げられる(ポリビニルアルコールの詳細については、例えば、ポバール会編、「PVAの世界」、1992年、(株)高分子刊行会;長野ら、「ポバール」1981年、(株)高分子刊行会を参照)。

【0055】ポリビニルアルコールにおける「けん化」の程度は、モル百分率で70%以上が好ましく、さらには85%以上のものが好ましく、98%以上のいわゆる完全けん化品が特に好ましい。また、ポリビニルアルコールにおける重合度は、100以上5000以下が好ましく、200以上3000以下がより好ましい。さらに、本発明にいうポリビニルアルコールは、本発明の目的が阻害されない限り、少量の共重合モノマーで変性されていてもよい。

【0056】多糖類とは、種々の单糖類の縮重合によって生体系で合成される生体高分子であり、ここではそれらをもとに化学修飾したものも含まれる。たとえば、セルロースおよびヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体、アミロース、アミロベクチン、ブルラン、カードラン、ザンタン、キチン、キトサンなどが挙げられる。

【0057】また、エチレン-ビニルアルコール共重合体(以下:EVOHと記載)とは、ビニルアルコール分率が40モル%以上80モル%以下であり、より好ましくは、45モル%~75モル%であるEVOHを意味する。また、EVOHのメルトインデックス(温度190°C、荷重216.0gの条件で測定した値;以下M1と記す)は、特に限定されないが、0.1~50g/10分である。さらに、本発明にいうEVOHは、本発明の目的が阻害されない限り、少量の共重合モノマーで変性されていてもよい。

11

【0058】上記ポリビニルアルコールおよびエチレン-ビニルアルコール共重合体の変性体は、例えば、ポリビニルアルコールの製造過程において、酢酸ビニル等のビニルエステル系单量体と、エステル系单量体と共に重合可能な他の不饱和单量体とを共重合させた後、得られた共重合体のエステル部分を加水分解ないしエステル交換（けん化）することにより得られる。エステル系单量体と共に重合可能な他の不饱和单量体としては、たとえば、エチレン、プロピレン、 $\alpha$ -ヘキセン、 $\alpha$ -オクテンなどのオレフィン類や、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、（無水）マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不饱和酸、およびそのアルキルエステルやアルカリ塩類、ビニルスルホン酸、ステレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などのスルホン酸含有单量体およびそのアルカリ塩類、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレートや、トリメチル-2-(-1-(メタ)アクリルアミド-1,1-ジメチルエチル)アンモニウムクロリド、トリメチル-3-(1-(メタ)アクリルアミドプロビル)アンモニウムクロリド、1-ビニル-2-エチルイミダゾールその他4級化可能なカチオン性单量体、ステレン、アルキルビニルエーテル、（メタ）アクリルアミド、その他のものが挙げられる。

【0059】これら共重合成分の比率は、特に限定はされるものではないが、ビニルアルコール単位に対し、50モル%以下、好ましくは30モル%以下の程度である場合が好ましく、その共重合の形態は、ランダム共重合、ブロック共重合、グラフト共重合など任意の方法によって得られる各種の形態が用いられる。

【0060】中でも、これら共重合体のうち、ポリビニルアルコール成分に対し、ポリカルボン酸成分が共重合されたブロック共重合体特に好適に用いられ、該ポリカルボン酸成分がポリメタクリル酸である場合において特に好ましい。さらに、該ブロック共重合体は、ポリビニルアルコール鎖の片末端にポリアクリル酸鎖が延長されたようなA-B型ブロック共重合体である場合が特に好ましく、ポリビニルアルコールブロック成分（a）とポリアクリル酸ブロック成分（b）の重量比（a）/（b）が50/50~95/5である場合が好ましく、60/40~90/10である場合において特に好ましいガスバリア性が完備され、基材層との結合特性が顕著に完備される。また、その他の変性体のうち、特に好ましい形態の1つとしては、分子内にシリル基を有する化合物の少なくとも一種で変性されたビニルエステル系重合体けん化物からなるシリル基変性ポリビニルアルコール系樹脂がある。

【0061】かかる組成を有する変性重合体を得る方法としては、特に限定はないが、常法によって得られたポリビニルアルコールあるいは変性ポリ酢酸ビニルなどのビニルアルコール系重合体に、分子内にシリル基を有す

12

る化合物を反応させ、シリル基を重合体に導入する、あるいはポリビニルアルコールあるいはその変性体の末端を活性化し、分子内にシリル基を有する不饱和单量体を重合体末端に導入する、さらには該不饱和单量体をビニルアルコール系重合体分子鎖にグラフト共重合せしめるなど各種の変性による方法、ビニルエステル系单量体と分子内にシリル基を有する不饱和单量体とから共重合体を得て、これをけん化する方法、または、シリル基を有するメルカプタンなどの存在下でビニルエステルを重合し、これをけん化するなど末端にシリル基を導入する、などの各種の方法が有効に用いられる。

【0062】このような各種の方法で得られる変性ポリビニルアルコール系樹脂としては、結果的にその分子内にシリル基を有するものであればよいが、分子内に含有されるシリル基がアルコキシル基あるいはアシロキシル基およびこれらの加水分解物であるシラノール基またはその塩などの反応性置換基を有しているものが好ましく、中でもシラノール基である場合が特に好ましい。

【0063】これらの変性ポリビニルアルコール系樹脂を得るために用いられる分子内にシリル基を有する化合物としては、トリメチルクロルシラン、ジメチルクロルシラン、メチルトリクロルシラン、ビニルトリクロルシラン、ジフェニルジクロルシラン、トリエチルフルオロシランなどのオルガノハロシラン、トリメチルアセトキシシラン、ジメチルジアセトキシシランなどのオルガノシリコンエステル、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシランなどのオルガノアルコキシシラン、トリメチルシラノール、ジエチルシランジオールなどのオルガノシラノール、N-アミエチルトリメトキシシランなどのアミノアルキルシラン、トリメチルシリコンイソジシアネットなどのオルガノシリコンイソジシアネットその他のものが挙げられる。これらシリル化剤による変性度は用いられるシリル化剤の種類、量、反応条件によって任意に調節することができる。

【0064】また、ビニルエステル系单量体と分子内にシリル基を有する不饱和单量体とから共重合体をけん化する方法において用いられる該不饱和单量体としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、などに代表されるようなビニルアルコキシシランやビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシランなどに代表されるようなビニルアルコキシシランのアルキルあるいはアリル置換体など多くのビニルシラン系化合物、さらに、これらのアルコキシ基の一部または全部をポリエチレングリコールなどのポリアルキレングリコール置換したポリアルキレングリコール化ビニルシランなどが挙げられる。さらには、3-(メタ)アクリルアミノ-プロビルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリルアミド-プロビルトリエトキシシランなどに代表されるような（メタ）アクリルアミド-アルキルシランなども好ましく用いることができる。

【0065】一方、シリル基を有するメルカブタンなどの存在下でビニルエステルを重合した後けん化し、末端にシリル基を導入する方法には、3-(トリメトキシリル)-プロピルメルカブタンなどのアルコキシシリルアルキルメルカブタンが好ましく用いられる。

【0066】本発明の変性ポリビニルアルコール系樹脂における変性度、すなわち、シリル基の含有量、けん化度などによってその適性範囲は各々異なるが、本発明の目的であるガスバリア性に対しては、重要な要因となる。シリル基の含有量は、通常、重合体中のビニルアルコール単位に対しシリル基を含む单量体として30モル%以下であり、10モル%以下が好ましく、5モル%以下である場合がより好ましく、2モル%以下が特に好ましく用いられる。下限は特に限定されないが、0.1モル%以上である場合において効果が特に顕著に発揮される。

【0067】なお、上記シリル化率は、シリル化前のポリビニルアルコール系樹脂に含まれていた水酸基の量に対する、シリル化後の導入されたシリル基の割合を示すものである。

【0068】上記シリル基が導入された変性ポリビニルアルコール系樹脂は、アルコール、またはアルコール／水の混合溶媒で加熱溶解させることにより、導入されたシリル基の存在によってアルコール系溶媒に溶解する。そして、溶媒に溶解した変性ポリビニルアルコール系樹脂は、一方で、導入されたシリル基の一部が脱アルコール反応および脱水反応により反応して、架橋する。なお、上記反応には、水の存在が必須であり、アルコール／水の混合溶媒を用いることが好ましい。

【0069】これら各種のポリビニルアルコール系樹脂は、もちろんそれ単独で用いられてもよいが、本発明の目的を阻害しない限り、共重合可能な他の单量体との共重合体としたり、混合可能な他の樹脂化合物と併用することができる。このような樹脂としては、たとえばポリアクリル酸またはそのエster類、ポリエster系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、その他のものを挙げることができる。

【0070】樹脂組成物層3を形成する方法としては、特に限定されるものではなく、無機層状化合物と樹脂を分散媒中に分散または溶解させた塗工液をコーティングする方法、無機層状化合物と樹脂とを押し出し成形する方法等が挙げられる。塗工液に含まれる樹脂は、分散性の観点から前記高水素結合性樹脂が好ましい。上記分散媒としては、得られるフィルム積層体のガスバリア性の観点から、上述した無機層状化合物を膨潤またはへき開させる液体が好ましい。

【0071】塗工液における、無機層状化合物と樹脂との組成比は、特に限定されないが、一般的には、無機層状化合物と樹脂との重量比(無機層状化合物／樹脂)が

1/100～100/1の範囲内であることが好ましく、1/20～10/1の範囲内であることがさらに好ましい。無機層状化合物の重量比が高いほどガスバリア性に優れるが、耐屈曲性の点を考慮すると、1/20～2/1の範囲がより好ましい。また、塗工液中の無機層状化合物と樹脂の濃度は、両者の合計で、通常、0.1～70重量%であるが、生産性の観点から、1～15重量%であることがより好ましく、4～10重量%であることがさらに好ましい。

10 【0072】上記架橋剤の好適な例としては、チタン系カップリング剤、シラン系カップリング剤、メラミン系カップリング剤、エポキシ系カップリング剤、イソシアネート系カップリング剤等のカップリング剤、水溶性エポキシ化合物、銅化合物、ジルコニウム化合物、有機金属化合物等が挙げられる。耐水性向上の点からは、有機金属化合物、ジルコニウム化合物、水溶性エポキシ化合物、シランカップリング剤がさらに好ましく用いられ、さらに好ましくは、有機チタン化合物等の有機金属化合物である。

20 【0073】前記のジルコニウム化合物の具体例としては、例えば、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウム、臭化ジルコニウム等のハロゲン化ジルコニウム；硫酸ジルコニウム、塩基性硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム等の鉱酸のジルコニウム塩；辛酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、ブロビオン酸ジルコニウム、カブリル酸ジルコニウム、ステアリン酸ジルコニウム等の有機酸のジルコニウム塩；炭酸ジルコニウムアンモニウム、硫酸ジルコニウムナトリウム、酢酸ジルコニウムアンモニウム、シュウ酸ジルコニウムナトリウム、クエン酸ジルコニウムナトリウム、クエン酸ジルコニウムアンモニウム等のジルコニウム錯塩などがあげられる。

30 【0074】前記の水溶性エポキシ化合物の具体例としては、ソルビトールポリグリシルエーテル、ソルビタンポリグリシルエーテル、グリシルエーテル系エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、あるいは脂肪族系エポキシ樹脂をあげることができる。

40 【0075】前記のシランカップリング剤の例としては、アミノ系シランカップリング剤、ビニル系あるいはメタクリロキシ系シランカップリング剤、エポキシ系シランカップリング剤、メチル系シランカップリング剤、クロロ系シランカップリング剤、メルカブト系シランカップリング剤系が挙げられる。

【0076】さらに、上記水素結合性基用架橋剤の好適な例としては、高水素結合性樹脂の複数の官能基と反応して架橋構造を形成する反応、すなわち架橋反応し得る有機金属化合物、例えば、ポリビニルアルコールの複数の水酸基と反応して、該有機金属化合物の金属原子と水酸基の酸素原子とが、配位結合やイオン結合して架橋結

合を形成する、前記の有機金属化合物が好ましい。

【0077】上記の架橋反応し得る有機金属化合物は、無機金属塩と比較して、架橋反応性が高く、架橋効率が高い。ただし、あまり架橋反応性が高すぎると塗工液中で架橋反応が進行し、塗工（コーティング）が不可能となるが、有機金属化合物の架橋反応性は、配位子を適宜変えることで容易に制御できる。有機金属化合物は、このように反応性の制御が容易であるという利点を有する点でも無機金属塩より優れている。有機金属化合物の中でも、特に、アセチルアセトナートのようなキレート性の配位子を有する有機金属化合物は、適度な架橋反応性を有し、水素結合性基用架橋剤として好ましい。

【0078】このような有機金属化合物の好適な例としては、有機チタン化合物、有機シリコニウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機珪素化合物が挙げられる。

【0079】有機チタン化合物の具体例としては、テトラノルマルチカルチタネート、テトライソプロピルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラ（2-エチルヘキシル）チタネート、テトラメチルチタネート等のチタンオルソエステル類、チタンアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート、ポリチタンアセチルアセトナート、チタンオクチレングリコレート、チタンラクテート、チタントリエタノールアミネート、チタンエチルアセトアセテート等のチタンキレート類、ポリヒドロキシチタンステアレート等のチタンアシレート類などが挙げられる。

【0080】有機シリコニウム化合物の具体例としては、ジルコニウムノルマルプロビレート、ジルコニウムノルマルブチレート、ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、ジルコニウムモノアセチルアセトナート、ジルコニウムビスアセチルアセトナート、ジルコニウムアセチルアセトナートビスエチルアセトアセテート等が挙げられる。

【0081】有機アルミニウム化合物の具体例としては、アルミニウムアセチルアセトナート、アルミニウム有機酸キレート等が挙げられる。有機珪素化合物としては、有機チタン化合物または有機ジルコニウム化合物として例示した化合物が有する配位子を有する珪素化合物が挙げられる。

【0082】これらの中で、キレート化合物が塗工液中の安定性の面で好ましい。また、塗工液の安定性の面では、塗工液を酸性に設定することにより、上記安定性が大幅に改良される。上記の酸性条件としては、pH 5以下が好ましく、pH 3以下がより好ましい。上記塗工液のpHについては特に下限はないが、通常、pH 0.5以上である。添加方法は、アルコール類で希釈し、添加するのが好ましく用いられる。上記の樹脂と架橋剤との混合工程を含むことで、上記の樹脂が架橋された樹脂組成物層3を得ることができる。

【0083】架橋剤の添加量は特に限定されないが、架

橋剤の架橋生成基のモル数（CN）と樹脂の水素結合性基のモル数（HN）との比K（K=CN/HN）が、0.001以上1.0以下の範囲内になるように用いることが好ましい。このモル数の比Kは、0.01以上1以下の範囲内であることが更に好ましい。

【0084】上記した無機層状化合物と樹脂よりなる樹脂組成物の配合なし製造方法は、特に限定されない。配合時の均一性なし操作容易性の点からは、例えば、樹脂を溶媒に溶解させた液と、無機層状化合物を分散媒により予め膨潤・へき開させた分散液とを混合後、溶媒および分散媒を除く方法（方法1）、無機層状化合物を分散媒により膨潤・へき開させた分散液と樹脂とを混合して、上記樹脂を分散媒中に溶解させた後、分散媒を除く方法（方法2）、樹脂を溶媒に溶解させた液に無機層状化合物を加え、上記溶媒を分散媒として上記無機層状化合物を膨潤・へき開させて分散液とし、上記溶媒を除く方法（方法3）、また樹脂と無機層状化合物を熱混練する方法（方法4）などが使用可能である。無機層状化合物の大きなアスペクト比が容易に得られる点からは、前3者の方法が好ましく用いられる。また、前3者においては、無機層状化合物を含む樹脂組成物の混合液を高圧分散処理装置を用いて高圧分散処理することが、無機層状化合物の分散性の観点から好ましい。

【0085】本発明における高圧分散処理とは、図7に示すように、分散させるべき粒子または分散媒等を混合した組成物混合液を複数本の細管11中に高速通過させ衝突させることにより、高剪断や高圧状態などの特殊な条件下で、分散処理することである。

【0086】このような高圧分散処理では、組成物混合液を、管径1μm～1000μmの細管11中を通過させることができが好ましく、細管11を通過時に、組成物混合液には、最大圧力条件が100kgf/cm<sup>2</sup>以上の圧力が印加されることが好ましく、500kgf/cm<sup>2</sup>以上がより好ましく、1000kgf/cm<sup>2</sup>以上が特に好ましい。また、組成物混合液が、細管11内を通過する際、上記組成物混合液の最高到達速度が100m/s以上に達することが好ましく、伝熱速度は100kc/a 1/h以上のこととが好ましい。

【0087】上記高圧分散処理に用いる高圧分散処理装置内での高圧処理の原理を模式的に説明すると、まず、ポンプ12により、細管11より太い管径を有するフィーダー管13に組成物混合液が吸引されて取り込まれる。続いて、ポンプ12によって、フィーダー管13内の組成物混合液に対し、高圧が印加される。このとき、フィーダー管13に設けられた逆流防止弁（図示せず）により、フィーダー管13内の組成物混合液は、細管11に向かって押し出される。したがって、組成物混合液は、細管11内において、高圧および高速状態となり、組成物混合液の各無機層状化合物粒子が互いに、および細管11の内壁と衝突して、上記各無機層状化合物粒子

の径および厚さ、特に厚さが細分化され、かつ、より均一に分散されて、排出管14から外部に取り出される。

【0088】例えば、細管11部分で処理サンプルである組成物混合液に対し、瞬間に最高速度に達する地点の流速が、例えば $300\text{ m/s}$ の場合、体積 $1 \times 10^{-1}\text{ m}^3$ の立方体中を $1/(3 \times 10^3)\text{ sec}$ で通過し、組成物混合液の温度が $35^\circ\text{C}$ 上昇するとき、圧力損失により組成物混合液にエネルギーが伝達される。伝熱速度は、組成物混合液の比重が $1\text{ g/cm}^3$ 、比熱 $1\text{ cal/g}^\circ\text{C}$ のとき、 $3.8 \times 10^4\text{ k.cal/hr}$ となる。

【0089】上記高圧分散処理に用いる高圧分散処理装置としては、例えば、Microfluidics Corporation 社製超高压ホモジナイザー（商品名：マイクロフルイダイザー）、ナノマイザー社製ナノマイザー等があり、他にも、マントンゴーリン型高圧分散装置、例えば、イズミフードマシンアリ製ホモゲナイザー等が挙げられる。

【0090】上記の前3者の中において、溶媒や分散媒を系から除去し、積層した後、得られたフィルム積層体を、例えば $110^\circ\text{C}$ 以上 $220^\circ\text{C}$ 以下で熱エージングすることは、とりわけフィルム積層体の耐水性（耐水環境テスト後のガスバリア性の意味）を向上させることができて、好ましい。

【0091】エージング時間に限定はないが、フィルム積層体が少なくとも設定温度に到達する必要があり、例えば熱風乾燥機のような熱媒接触による方法の場合、1秒以上100分以下が好ましい。熱源についても特に限定はなく、熱ロール接触、熱媒接触（空気、オイル等）、赤外線加熱、マイクロ波加熱など種々の方法が適用できる。上記エージング処理は、樹脂が高水素結合性樹脂を含む場合に、耐水性の改良において特に優れた効果を発揮する。

【0092】ヒートシール性フィルム5としては、ヒートシール性を有するものであればよく、特に限定されないが、ヒートシール強度や食品の香り、樹脂臭などの脱着の問題から、ポリエチレン（低密度、高密度）、エチレン、プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、エチレン-4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン-オクテン共重合体、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合体等のポリオレフィン系樹脂；ポリアクリロニトリル樹脂（PAN）；およびポリエステル樹脂が好ましく用いられる。

【0093】ヒートシール性フィルム5では、特に内容物の封かん性を要求される場合には、衝撃強度の高いシーラントが好ましい。これらを満たす樹脂としては、メタロセン系触媒や、後周期遷移金属錯体触媒を用いて合成された、ポリエチレン、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共

重合体などのポリオレフィン系樹脂が好ましい。このようなシーラントは、密度 $0.920\text{ g/cm}^3$ 以下のものが望ましい。

【0094】シーラント層であるヒートシール性フィルム5を積層する方法としては、特に限定はされないが、たとえばヒートシール性フィルム5に用いる樹脂を溶媒に溶解し、樹脂組成物層3の上にコーティングする方法、ヒートシール性フィルム5を樹脂組成物層3の上に押し出しラミネートする方法、ヒートシール性フィルム5を樹脂組成物層3の上にドライラミネートする方法などが好ましい例として挙げられる。また、ヒートシール性フィルム5と樹脂組成物層3との界面はコロナ処理、オゾン処理、フレームプラズマ処理、電子線処理やアンカーコート剤などの処理がされていてもよい。

【0095】さらに、樹脂組成物層3を他の層、例えば基材層1に積層するに当たり、それらの層の間に、コロナ処理、フレームプラズマ処理、オゾン処理、電子線照射処理、アンカー処理などの処理を行ってもよい。

【0096】アンカー処理を行う場合、樹脂組成物層3と、他の層、例えば基材層1との間に設けるアンカー層の素材としては、例えば、ポリエチレンイミン系、アルキルチタネート系、ポリブタジエン系、ウレタン系等特に限定されないが、耐水性の面より、イソシアネート化合物と活性水素化合物とから調製されたウレタン系からなるアンカー層が好ましい。

【0097】イソシアネート化合物とは、トリレンジイソシアネート（TDI）、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、キシリレンジイソシアネート（XDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、4,4'-メチレンビスシグロヘキシルイソシアネート（H12MDI）、イソホロジイソシアネート（IPDI）等がある。

【0098】また、活性水素化合物とは、イソシアネート化合物と結合する官能基を有するものであればよく、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオベンチルグリコール、トリメチロールプロパン等の低分子量ポリオール、ポリエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、エチレン

40. オキシド/プロピレンオキシド共重合体、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等のポリエーテルポリオール、ポリ- $\beta$ -メチル- $\delta$ -パレロラクトン、ポリカプロラクトン、ジオールおよび二塩基酸から得られるポリエステル等のポリエステルポリオールなどが挙げられる。

【0099】上記活性水素化合物においては、特に、低分子量ポリオールが好ましく、さらに、低分子量ポリオール中のジオールが望ましい。ここで、ジオールとは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジ

オール、ネオベンチルグリコール等である。また、二塩基酸としては、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、イソフタル酸、テレフタル酸等である。その他のボリオールとして、ひまし油、液状ポリブタジエン、エポキシ樹脂、ポリカーボネートジオール、アクリルボリオール、ネオブレン等の活性水素化合物がある。

【0100】イソシアネート化合物と活性水素化合物の混合比は、特に限定されないが、イソシアネート基と活性水素基、例えば-OH、-NH、-COOHとの当量関係を考慮し、添加量を決定するのが好ましい。例えば、イソシアネート基のモル数(AN)と活性水素化合物の活性水素基のモル数(BN)との比R(R=AN/BN)が、接着強度の観点から0.001以上が好ましく、粘着性およびブロッキングの観点から10以下が好ましい。このモル数の比Rは、0.01以上、1以下の範囲内であることが更に好ましい。イソシアネート基および活性水素基の各モル数は、<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMRにより定量することができる。

【0101】アンカー層を樹脂組成物層3または他の層、例えば基材層1へ積層する方法としては、特に限定されないが、イソシアネート化合物と活性水素化合物とを含むアンカーコート剤を溶媒に溶解してアンカーコート剤溶液によるコーティング法が好ましい。コーティング法としては、具体的には、ダイレクトグラビア法やリバースグラビア法及びマイクログラビア法、2本ロールヒートコート法、ボトムフィード3本リバースコート法等のロールコーティング法、及びドクターナイフ法やダイコート法、ディップコート法、バーコーティング法やこれらを組み合わせたコーティング法などの方法が挙げられる。

【0102】コーティング法としては、具体的には、ダイレクトグラビア法やリバースグラビア法及びマイクログラビア法、2本ロールヒートコート法、ボトムフィード3本リバースコート法等のロールコーティング法、及びドクターナイフ法やダイコート法、ディップコート法、バーコーティング法やこれらを組み合わせたコーティング法などの方法が挙げられる。

【0103】また、アンカーコート剤溶液における溶剤成分は主として有機溶媒であり、アルコール類、脂肪族炭化水素類、脂環族炭化水素類、芳香族炭化水素類、エステル類、ケトン類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、これらの混合溶媒が挙げられる。

【0104】アンカーコート剤溶液を膜状に塗布した塗工厚みは特に限定されないが、乾燥厚みが0.01μm～5μmとなるように設定されるのが好ましい。塗工厚みが大きいほどヒートシール強度には優れるが、耐ガルボフレックス性(フィルム積層体のねじれによるピンホールの形成を防止)には劣る。よって、上記塗工厚みは、より好ましくは0.03μm～2.0μmであり、さらに好ましくは0.05μm～1.0μmである。

【0105】樹脂組成物層3の膜厚は、乾燥厚みで10μm以下が好ましく、さらに1μm以下がより好ましい。該厚さを超えると、得られたフィルム積層体において屈曲性が悪化する。該厚さの下限値については、特に制限はないが、効果的なガスバリア性効果を得るために、1nm以上であることが好ましい。

【0106】上記フィルム積層体において、アンカー層、特にウレタン系のアンカー層を用いた場合、樹脂組成物層3は、上記アンカー層との密着性を向上するための界面活性剤を含むものが望ましい。

【0107】本発明に用いられる界面活性剤としては、アンカー層と樹脂組成物層3との間の密着性を向上できるものであれば、特に限定されないが、例えば、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性イオン性界面活性剤および非イオン性界面活性剤が挙げられる。

【0108】アニオン性界面活性剤としては、脂肪族モノカルボン酸塩、N-アシロイルグルタミン酸塩等のカルボン酸型、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩-ホルムアルデヒド縮合物、スルホコはく酸ジアルキルエステル等のスルホン酸型、硫酸アルキル塩、硫酸アルキルポリオキシエチレン塩等の硫酸エステル型、リン酸アルキル塩等のリン酸エステル型、ホウ酸アルキル塩等のホウ酸エステル型などの炭化水素系アニオン性界面活性剤、パーカルオロロテカン酸ナトリウム、パーカルオロオクチルスルホン酸ナトリウム等のフッ素系アニオン性界面活性剤、ポリジメチルシロキサン基とカルボン酸金属塩とを有する重合体など陰イオン性基を有するシリコーン系アニオン性界面活性剤が挙げられる。

【0109】カチオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルアミン塩等のアミン塩型、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩等の第四級アンモニウム塩型などが挙げられる。

【0110】両性イオン性界面活性剤としては、N,N-ジメチル-N-アルキルアミノ酢酸ベタイン等のカルボキシベタイン型、1-アルキル-1-ヒドロキシエチル-1-カルボキシメチルイミダゾリニウムベタイン等のグリシン型が挙げられる。

【0111】非イオン性界面活性剤としては、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル等のエステル型、ポリジメチルシロキサン基とアルキレンオキシド付加物の縮合体、ポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンプロラクポリマー等のエーテル型、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等のエステルエーテル型、脂肪族アルカノールアミドなどのアルカノールアミド型、パーカ

ルカノールアミド型、

ルオロデカン酸ージグリセリンエステルやバーフルオロアルキルアルキレンオキサイド化合物などのフッ素型が挙げられる。

【0112】上記界面活性剤の中では、特に、炭素数6以上24以下のアルキル鎖を有するカルボン酸のアルカリ金属塩、ポリジメチルシロキサンーポリオキシエチレン共重合体などのエーテル型の非イオン性界面活性剤（シリコーン系非イオン性界面活性剤）や、バーフルオロアルキルエチレンオキサイド化合物などのフッ素型非イオン性界面活性剤（フッ素系非イオン性界面活性剤）が好ましい。

【0113】界面活性剤の配合量は、樹脂組成物層3を形成する際、例えば塗工液を使用する場合、効果の観点から、該塗工液中に0.001～5重量%が好ましく、0.003～0.5重量%がより好ましく、0.005～0.1重量%が特に好ましい。

【0114】本発明では、その効果を損なわない範囲で、上記以外の層を設けることもできる。例えば、図2に示すように、ヒートシール性フィルム5と樹脂組成物層3との間に、延伸フィルム4をさらに設けてもよい。上記構成では、延伸フィルム4に残存する内部応力により、易引裂き性をアセプティック包装用容器に付与することができる。

【0115】延伸フィルム4としては、特に限定されないが、2軸延伸フィルムであることが好ましく、2軸延伸ポリアミド、2軸延伸ポリエチレンテレフタレート、および2軸延伸ポリプロピレンからなる群から選択される少なくとも一つが特に好ましい。

【0116】延伸フィルム4としては、引っ張り強度の高いものほど好ましく、また、破断点伸度が700%以下が好ましく、500%以下がさらに好ましい。ポリアミド系2軸延伸フィルムとしては、ナイロン-6、ナイロン-6、6、メタキシレンジアミン-アジビン酸縮重合体等が挙げられる。

【0117】また、アルミニウム等の金属またはシリカやアルミナ等の金属酸化物からなるバリア層をアセプティック包装用容器を構成するフィルム積層体の各層間の何れかに、例えば、基材層1と樹脂組成物層3との間に設けてもよい。これにより、アセプティック包装用容器内に充填した内容物を遮光したり、さらにガスバリア性を高めたりすることができ、内容物の変質をさらに抑制できる。

【0118】上記の金属または金属酸化物からなるバリア層の形成方法としては、特に限定されるものではなく、蒸着法、ゾルゲル法等が挙げられるが、蒸着法がより好ましい。金属または金属酸化物からなるバリア層の厚みは、通常、1nm～1000nm、より好ましくは10nm～200nmである。なお、金属または金属酸化物からなるバリア層の形成は、例えば、基材層1における樹脂組成物層3側の表面に対して行われる。

【0119】基材層1の上に金属または金属酸化物からなるバリア層を設ける場合には、基材層1が、二軸延伸ポリプロピレン、二軸延伸ポリエチレンテレフタレート、および二軸延伸ナイロンからなる群より選ばれる少なくとも1種からなることが好ましい。

【0120】なお、従来より、ガスバリア層としてアルミニウム層を用いた包装容器が知られている。しかしながら、上記従来の包装容器では、充分なガスバリア性を得るためにアルミニウム層の厚みを厚くする必要があり、通常、7～20μmの膜厚を有するアルミニウム箔が用いられている。このため、廃棄時における焼却時に残渣（インゴット）が多くなるという大きな問題点を有している。

【0121】これに対し、本発明のアセプティック包装用容器は、無機層状化合物を有する樹脂組成物層3を備えることにより、金属または金属酸化物の層を1～1000nmのような薄い厚みにしても充分なガスバリア性が得られる。金属または金属酸化物の層を1～1000nmのような薄い厚みにすることにより、例えば、カートン容器1個当たりの金属または金属酸化物の使用量を低く抑えることができ、焼却時の残渣の問題を解決できる。

【0122】本発明のアセプティック包装用容器を構成するフィルム積層体のフィルム厚さは、特に制限されないが、内容物である被包装物の保護性やコストの観点から、30μm～300μmが好ましい。

【0123】本発明のアセプティック包装用容器の形状に、特に制限はないが、上記アセプティック包装用容器は、縦ビロー包装袋、縦ビロー包装袋、ガゼット包装袋、3方シール包装袋、4方シール包装袋、真空・圧空成型容器と蓋材との対、射出またはプレス成型容器と蓋材との対、スクイズボトル、スタンディングパウチ、バッグインボックス、紙カートン容器、およびボトルからなる群より選ばれる少なくとも1種の形状であることが好ましい。

【0124】アセプティック包装用容器の製造方法についても、特に制限はなく、各種市販の包装用容器の製造機が用いられる。

【0125】本発明のアセプティック包装用容器は、牛乳、果汁飲料、清酒等の飲料；ソフトバター；野菜サラダ等の惣菜；洋菓子等の菓子やスナック；味噌；漬物；こんにゃく；ちくわや蒲鉾等の水産加工品；ミートボール、ハンバーグ、ハム・ソーセージ、ベットフード等の食肉加工品；農業；肥料；化粧品；芳香品；酸化性薬品；精密材料等の各種物品を包装する用途や、輸液バック等の医療用包装、半導体包装等の電子用包装、化学用包装、機械用包装等の用途に利用できる。

【0126】本発明のアセプティック包装用容器は、特に、食品包装用途および医薬品包装用途に好適であり、50その中でも特に、惣菜、食肉（畜肉）加工品、水産加工

品、菓子・スナック等の加工食品を包装する用途に好適である。

【0127】以上のように、本発明のアセブティック包装用容器は、ガスバリア性に優れた樹脂組成物層3を備えており、これにより低い酸素透過度を有している。アセブティック包装用容器の酸素透過度は、 $1 \text{ mL}/\text{atm} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{day}$  以下であることが好ましく、 $0.1 \text{ mL}/\text{atm} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{day}$  以下であることがより好ましく、 $0.05 \text{ mL}/\text{atm} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{day}$  以下であることがさらに好ましい。

【0128】本発明のアセブティック包装方法では、上記アセブティック包装用容器に放射線殺菌などを行った後、無菌状態で上記アセブティック包装用容器に被包装物（内容物）を充填および包装する。すなわち、食品等の被包装物を無菌状態にしてから、放射線照射により無菌化した上記アセブティック包装用容器で包装することにより、再加熱せずに包装する。

【0129】上記殺菌方法としては、①放射線、②マイクロ波、③エチレンオキサイドガス、④アルコール、⑤過酸化水素、⑥紫外線、およびそれら①～⑥の組み合わせなどが挙げられる。

【0130】上記方法では、放射線殺菌等により、アセブティック包装用容器に熱を加えることなくアセブティック包装用容器の殺菌を行えるので、アセブティック包装用容器のガスバリア性等の物性が熱により低下することを防止できる。これにより、アセブティック包装用容器内を長期にわたって無菌状態に保つことができる。この結果、菌による被包装物の劣化（例えば、食品の腐敗）を著しく抑制できる。

【0131】被包装物を無菌状態で包装する方法は、被包装物を高温短時間で加熱殺菌することにより無菌状態にしてから無菌充填する方法（無菌充填包装）であってもよく、加熱殺菌や洗浄殺菌により被包装物を無菌に近い状態にしてから、バイオクリーンルームで無菌化包装する方法（準無菌包装）であってもよい。

【0132】被包装物の殺菌には、各種のUHT（超高温短時間殺菌）装置、例えば、インジェクション式やインフュージョン式等の直接加熱方式のUHT装置；プレート式、チューブラー式、搔取り式等の間接加熱方式のUHT装置を用いることができる。

【0133】本発明のアセブティック包装用容器を構成するフィルム積層体の各層には、必要に応じて、ア) 脱酸素剤や乾燥剤や鮮度保持剤、イ) 光線、紫外線、可視光線などを遮蔽する目的で、遮光剤（材）や吸収剤、ウ) 易開封の目的で用いられるイージーピール、イージープレイク（特に、容器とフタ材の対のとき）、エ) 易引裂性付与材、オ) 着色剤、などを添加剤として用いてよい。このようなアセブティック包装については、「食品包装便覧」（社団法人：日本包装技術協会）を参考にできる。

## 【0134】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。各種物性の測定方法を以下に記す。

【0135】〔厚み測定〕 $0.5 \mu\text{m}$ 以上の厚みは、市販のデジタル厚み計（接触式厚み計、商品名「超高精度デシマイクロヘッド MH-15M」、日本光学社製）により測定した。一方、 $0.5 \mu\text{m}$ 未満の厚みは、重量分析法（一定面積のフィルムの重量測定値をその面積で除し、更に組成物の比重で除した）または、IR吸収（赤外吸収）法により実際の塗工膜厚とIR吸収との検量線を作成し、検量線より求めた。さらに本発明の樹脂組成物の塗工膜厚に関する測定の場合などは、元素分析法（積層体の特定無機元素分析値（樹脂組成物層3由来）と無機層状化合物単独の特定元素分率の比から本発明の樹脂組成物層3と基材層1との比を求める方法）によった。

【0136】〔粒径測定〕レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置（商品名「LA910」、堀場製作所株式会社製）を使用し、媒体の樹脂マトリックス中に存在する無機層状化合物とみられる粒子の体積基準のメアン径を粒径Lとして測定した。なお、分散液原液はペーストセルにて光路長 $50 \mu\text{m}$ で測定し、分散液の希釈液はフローセル法にて光路長 $4 \text{ mm}$ で測定した。

【0137】〔アスペクト比計算〕X線回折装置（商品名「XD-5A」、株式会社島津製作所製）を用い、無機層状化合物単独と樹脂組成物の粉末法による回折測定を行った。これにより無機層状化合物の単位厚さaを求め、さらに樹脂組成物の回折測定から、無機層状化合物の面間隔が広がっている部分があることを確認した。上述の方法で求めた粒径Lを用いて、アスペクト比Zを、 $Z = L/a$  の式により算出した。

【0138】〔酸素透過度測定〕JIS K7126に基づき、酸素透過度測定装置（商品名「OX-TRAN ML」、MOCON社製）にて $23.7^\circ\text{C}$ で測定した（外層A側湿度 $60\% \text{RH}$ 、内層B側湿度 $100\% \text{RH}$ ）。

## 【0139】〔実施例1〕

〔樹脂組成物層用塗工液〕分散釜（商品名「テスバMH-L」、浅田鉄工株式会社製）に対し、イオン交換水（比電気伝導率 $0.7 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下）を $1860 \text{ g}$ 入れ、さらにポリビニルアルコール（商品名「PVA117H」、株式会社クラレ製、ケン化度；99.6%、重合度1700）を $128 \text{ g}$ 入れ、低速攪拌下（ $1500 \text{ rpm}$ 、周速度 $4.10 \text{ m/min}$ ）で $95^\circ\text{C}$ に昇温し、1時間攪拌し、ポリビニルアルコールをイオン交換水に溶解させてポリビニルアルコール水溶液を得た。

【0140】次に、上記ポリビニルアルコール水溶液を攪拌したまま $60^\circ\text{C}$ に温度を下げた後、シリコーン系非イオン性界面活性剤であるポリジメチルシリコサン-ボ

リオキシエチレン共重合体(商品名「SH3746」)、東レ・ダウコーニング株式会社製)0.18gを1-ブタノール125gおよびイソプロピルアルコール375gからなる混合液に添加してなる液を、上記ポリビニルアルコール水溶液に対して添加し、混合液(B)を得た。

【0141】1960gの混合液(B)を、攪拌乳化装置(商品名「真空乳化装置PVQ-3UN」、みずは工業株式会社製)に仕込んだ。樹脂と無機層状化合物との重量比が、2:1となるように、天然モンモリロナイト(商品名「クニビアF」、クニミネ工業株式会社製)を粉末のまま50g添加し、モンモリロナイトが液中にはほぼ沈殿したことを確認した。その後、600mmHg、5000rpmで10分間高速攪拌し、樹脂組成物混合液(C)を得た。

【0142】2000gの樹脂組成物混合液(C)を高圧分散処理装置(商品名「超高圧ホモジナイザーM110-E/H」、Microfluidics Corporation 製)に通し、1750kgf/cm<sup>2</sup>で1回高圧分散処理することにより、分散性良好な均一な分散液(D)を得た。分散液(D)の固体分濃度は、7.5重量%であった。

【0143】ポリビニルアルコールとモンモリロナイトとからなる分散液(D)をフィルム状にキャストして、X線解析を行い、膨潤・へき開したモンモリロナイト(無機層状化合物)の面間隔dを測定した。上記モンモリロナイトは充分にへき開されていた。このときのへき開した無機層状化合物のアスペクト比は200以上であった。

【0144】上記の分散液(D)に対し、低速攪拌下(1500rpm、周速度4.10m/min)において、上記分散液(D)のpHが3以下となるように塩酸で調整しながら、チタンアセチルアセトナート(商品名「TC100」、松本製薬工業株式会社製)を徐々に5.33g添加し、これを樹脂組成物層用塗工液とした。

【0145】【積層フィルム】厚さ20μmの2軸延伸ポリプロピレン(OPP)フィルム(商品名「バイレンP2102」、東洋紡績株式会社製)の表面コロナ処理したものを基材層1とし、その基材層1上にアンカーコート剤(アドコートAD335/CAT10=15/1(重量比)、東洋モートン株式会社製)を、テストコーター(康井精機製)を用いて、マイクログラビア塗工法により塗工速度3m/分、乾燥温度80°Cでグラビア塗工した。当該アンカーコート層の乾燥厚みは0.05μmであった。

【0146】次に、樹脂組成物層用塗工液を、テストコーター(康井精機製)を用いて、マイクログラビア塗工法により塗工速度3m/分、乾燥温度100°Cでグラビア塗工し、アンカーコート層上に、上記樹脂組成物層用塗工液に基づく樹脂組成物層3が形成された塗工フィルム(フィルム積層体)を得た。当該樹脂組成物層3の乾

燥厚みは0.5μmであった。

【0147】続いて、上記塗工フィルムの樹脂組成物層3に対し、接着剤(アドコートAD503/CAT10=15/1(重量比)、東洋モートン株式会社製)を用いて、シーラント層(ヒートシール性フィルム5)としての50μm厚さのメタロセンLJフィルム(商品名「TUX-FCS」、東セロ株式会社製)をドライラミネートし、フィルム積層体を得た。

【0148】また、このフィルム積層体に対し、5Mradの条件で電子線(放射線)照射を行った後、フィルム積層体の酸素透過度を前述の測定方法にしたがって測定した。その結果、上記フィルム積層体は、電子線照射を行った後における酸素透過度(mL/atm·m<sup>2</sup>·day)が0.1以下であり、耐放射線性および酸素透過度に優れていた。

【0149】【アセプティック包装用容器】上記のフィルム積層体をヒートシール法により成形することにより、3方シール形状のアセプティック包装用容器を作製した。得られたアセプティック包装用容器に放射線殺菌を行った後、無菌状態の被包装物としてのハムを上記アセプティック包装用容器に充填および包装した。その後、アセプティック包装用容器内の菌数の変化を測定したが、室温(23°C)にて保管したところ、30日間経過後においても菌数の増加は見られず、上記被包装物は、十分に食せる良好な状態を維持していた。

【0150】  
【発明の効果】本発明のアセプティック包装用容器は、以上のように、無機層状化合物を含む樹脂組成物からなる樹脂組成物層を備える構成である。

【0151】それゆえ、上記構成は、ガスバリア性に優れるとともに、耐放射線性に優れるアセプティック包装用容器を提供できるという効果を奏する。

【0152】本発明のアセプティック包装方法は、上記のアセプティック包装用容器に放射線殺菌等を行った後、無菌状態で上記アセプティック包装用容器に被包装物(内容物)を充填および包装する方法である。

【0153】それゆえ、上記方法は、菌による被包装物の劣化を著しく抑制できるアセプティック包装方法を提供することができるという効果を奏する。

【0154】【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のアセプティック包装用容器の一例を示す概略部分断面図である。

【図2】本発明のアセプティック包装用容器の他の一例を示す概略部分断面図である。

【図3】上記アセプティック包装用容器の樹脂組成物層(ガスバリア層)を示す概略部分断面図である。

【図4】上記アセプティック包装用容器における無機層状化合物の「単位厚さa」を算出するための無機層状化合物のX線回折グラフである。

【図5】上記アセプティック包装用容器における無機層

27.

状化合物の「面間隔  $d$ 」を算出するための無機層状化合物のX線回折グラフである。

【図6】上記図5のグラフにおいて、「面間隔  $d$ 」に対応するピークがハロー（ないしバックグラウンド）と重なって検出することが困難な場合における無機層状化合物の「面間隔  $d$ 」を算出するときの、X線回折グラフである。

\*

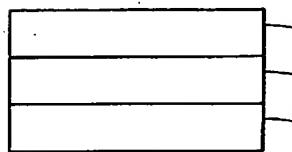
28

\* 【図7】上記アセプティック包装用容器の製造時に用いられる高圧分散処理を模式的に示す説明図である。

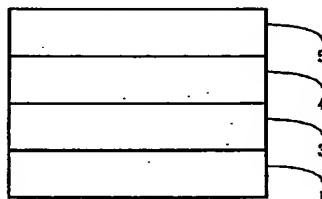
## 【符号の説明】

- 1 基材層
- 3 樹脂組成物層
- 5 ヒートシール性フィルム

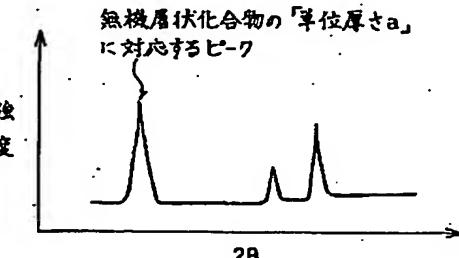
【図1】



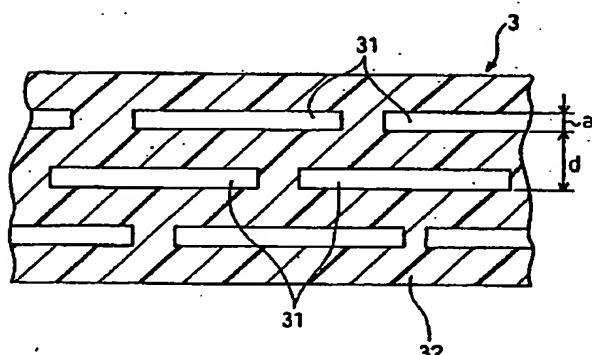
【図2】



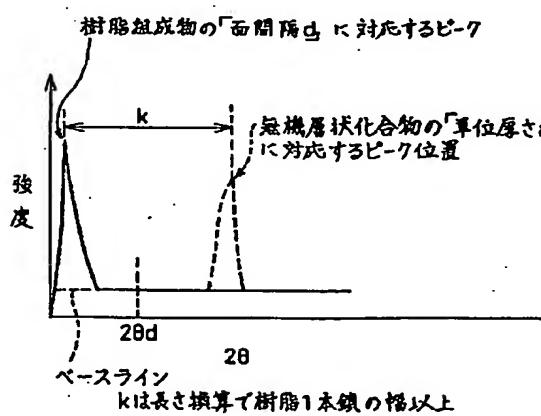
【図4】



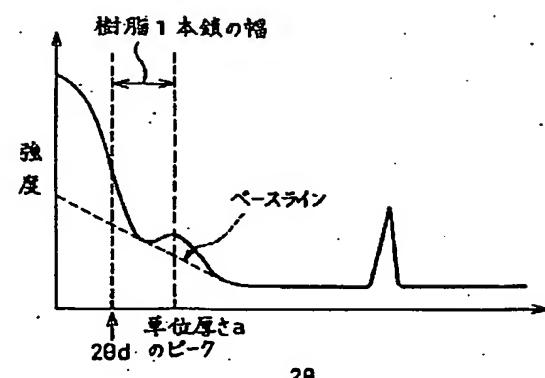
【図3】



【図5】



【図6】



$8d \rightarrow$  「単位厚さa+樹脂1本鎖の幅」に相当する回折角

【図7】

